

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Estudio teórico de lantánidos y
actínidos en cristales iónicos:
Contracción lantánida en
 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6\text{:Ln}^{3+}$. Luminiscencia,
estados localizados y excitones
atrapados en $\text{Cs}_2\text{GeF}_6\text{:U}^{4+}$**

MEMORIA
que presenta para optar al grado de
Doctora en Química

BELÉN ORDEJÓN RONTOMÉ

Madrid, abril de 2007

Índice general

Índice general	I
Indice de tablas	IV
Índice de figuras	V
1 Introducción	1
I Métodos y detalles de los cálculos	9
2 Introducción	11
3 Método del Potencial Modelo <i>Ab Initio</i>	17
3.1. Potenciales Efectivos de <i>core</i> . Pseudopotenciales y Potenciales Modelo	17
3.2. Método de Potencial Modelo <i>ab initio</i>	23
3.2.1. Representación de los operadores de <i>core</i>	23
3.2.2. Optimización de los conjuntos de base de valencia	26
3.2.3. Formulación Relativista	26
3.3. Método AIMP de embedded cluster	34
3.3.1. Teoría de Funciones de Grupo	35
3.3.2. La Aproximación AIMP: representación de operadores de red (<i>embedding</i>)	37
3.3.3. Obtención de potenciales de red (<i>embedding</i>) para la elpasolita Cs ₂ NaYCl ₆	40
4 Métodos Multiconfiguracionales	45
4.1. Función de onda y energía multiconfiguracionales	47
4.1.1. Operadores y elementos de matriz	47
4.1.2. Operadores exponenciales y transformaciones orbitales	49
4.2. Método CASSCF	52
4.3. Método CASPT2	54
4.3.1. Método de múltiples estados MS-CASPT2	58

5	Métodos Relativistas	61
5.1.	Conceptos básicos y Transformación de Lorentz.	63
5.1.1.	Transformación de Lorentz	63
5.2.	Mecánica Cuántica Relativista.	65
5.2.1.	Ecuación de Dirac	65
5.2.2.	Transformación de Foldy-Wouthuysen	68
5.2.3.	Transformación de Douglas-Kroll	69
5.2.4.	Hamiltonianos multielectrónicos	70
5.2.5.	Hamiltonianos Relativistas Cowan-Griffin y Wood-Boring. . . .	71
6	Detalles de los cálculos	75
6.1.	Hamiltoniano AIMP relativista de <i>embedded cluster</i>	75
6.2.	La serie lantánida $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ln}^{3+}$	77
6.3.	Defectos de U^{4+} en Cs_2GeF_6	79
6.4.	El ion U^{4+} en fase gas	82
6.4.1.	Análisis de solapamiento	83
II	Resultados	87
7	Estudio quimicuántico de la contracción lantánida en los cristales $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ln}^{3+}$	89
7.1.	Distancias de equilibrio y frecuencias vibracionales	91
7.2.	Efectos del entorno	94
7.3.	Comparación con valores experimentales disponibles	97
7.4.	Conclusiones	99
8	Estructura y espectroscopía de defectos de U^{4+} en Cs_2GeF_6. Estados locales y excitones atrapados en la impureza	101
8.1.	Estudio de las transiciones $5f-5f$	105
8.1.1.	Estructura electrónica de los estados de configuración $5f^2$. . .	106
8.1.2.	Efectos de la sustitución del ligando: Cl <i>vs</i> F	108
8.1.3.	Inhibición de la luminiscencia de frecuencia aumentada	110
8.1.4.	El $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$: un modelo de alta simetría	111
8.2.	Espectro de absorción $5f^2 \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1$ del $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$	113
8.2.1.	Estructura electrónica del conjunto $5f^16d(t_{2g})^1$	113
8.2.2.	Espectro de absorción $5f^2 \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1$	117
8.3.	Espectro de emisión $5f^16d^1 \rightarrow 5f^2$ del $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$	120
8.3.1.	Espectro de emisión $5f^16d(t_{2g})^1 \rightarrow 5f^2$	121
8.4.	Excitones atrapados en la impureza en $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$	125
8.4.1.	Deslocalización y estabilización de la energía.	127
8.4.2.	Fuga de carga más allá del volumen del <i>cluster</i> UF_6	129
8.4.3.	Superficies de energía potencial: acortamiento de las distancias de enlace.	132

8.4.4. Propiedades espectroscópicas de los excitones $5f^17s^1$ atrapados en la impureza de uranio.	136
8.5. Estudio el ion libre U^{4+}	136
8.5.1. Conjunto de configuración f^1d^1	137
8.6. Conclusiones.	141
9 Conclusiones	145
 III Apéndices	 149
A Fuerza de oscilador, tiempo de vida media de emisión espontánea	151
B Aproximación semiclásica dependiente del tiempo de Heller	153
C Agradecimientos	155
 IV Bibliografía	 159
Bibliografía	161
 V Material suplementario	 171
D General introduction	173
E General conclusions	179
F Publicaciones	183

Indice de tablas

6.1.	Correspondencia entre las representaciones irreducibles del grupo D_{2h} y el grupo O_h	79
6.2.	Análisis de las funciones de onda independientes del espín $5f^1 6d^1$ del defecto en función de los términos $5f^1 6d^1$ del ion libre	84
7.1.	Distancias de equilibrio, R_e , y frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, de los defectos $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{LnCl}_6)^{3-}$	93
7.2.	Efectos del entorno cristalino sobre las R_e y $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{LnCl}_6)^{3-}$	96
7.3.	Frecuencias vibracionales $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ de los defectos $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{LnCl}_6)^{3-}$	98
8.1.	Resultados de las R_e y $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ obtenidos mediante cálculos WB-AIMP sfss de <i>embedded cluster</i> de $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$	107
8.2.	Constantes espectroscópicas del conjunto de estados de la configuración $5f^1 6d(t_{2g})^1$ del $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:(\text{UF}_6)^{2-}$. Cálculos realizados con el Hamiltoniano independiente del espín.	114
8.3.	Resultados obtenidos mediante cálculos WB-AIMP sfss de <i>embedded cluster</i> de R_e , $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, T_e , las fuerzas de oscilador, f , y el análisis de las funciones de onda espín órbita de $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$	115
8.4.	Resultados obtenidos mediante cálculos <i>ab initio</i> sobre el defecto $(\text{UF}_6)^{2-}$ en la red Cs_2GeF_6 , R_e , $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, T_e , ΔE_{ab} , fuerza de oscilador y momento de transición de dipolo eléctrico.	122
8.5.	Efectos producidos por las funciones de base del Cs sobre las energías de transición a estados electrónicos representativos de las configuraciones $5f^1 6d(t_{2g})^1$, $5f^1 7s^1$, y $5f^1 6d(e_g)^1$ del sistema $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$	128
8.6.	Constantes espectroscópicas de los estados $5f^1 7s^1$ y $5f^1 6d(e_g)^1$ del defecto $(\text{UF}_6\text{Cs}_8)^{6+}$ en la red Cs_2GeF_6 calculadas a nivel independiente del espín	134
8.7.	Resultados de los cálculos espín órbita de los defectos $(\text{UF}_6\text{Cs}_8)^{6+}$ en la red Cs_2GeF_6	135
8.8.	Espectro de absorción calculado y experimental $5f^2 \rightarrow 5f^1 6d^1$ del ion libre U^{4+}	138

Índice de figuras

3.1. Celda unidad de la elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ dopada con impurezas Ln^{3+} . .	41
7.1. Distancia de enlace de los defectos $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{LnCl}_6)^{3-}$	95
7.2. Distorsión local de los defectos $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{LnCl}_6)^{3-}$	95
7.3. Frecuencias de vibración totalmente simétricas teóricas de los defectos $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ en la red $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$	97
7.4. Comparación entre frecuencias teóricas y experimentales de los defectos $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{LnCl}_6)^{3-}$	99
8.1. Transiciones de energía $5f^2 \rightarrow 5f^2$ de: $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{U}^{4+}$, $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ y $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2\text{UF}_6$	109
8.2. Espectro de absorción $5f^2 \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1$ del $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$. (a) Espectro experimental, (b) espectro teórico obtenido mediante cálculos relativistas AIMP de <i>embedded cluster</i> , a diferentes valores de factor de ensanchamiento ($\Gamma=100$ y 5 cm^{-1} en los espectros de baja y alta resolución respectivamente), (c) espectro experimental y espectro teórico desplazado -2500 cm^{-1}	118
8.3. Espectros de emisión y absorción del $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ obtenidos mediante resultados relativistas AIMP de <i>cluster</i> en la red y diferentes valores del factor de ensanchamiento ($\Gamma=100$ y 5 cm^{-1} en el espectro de baja y alta resolución respectivamente). Se incluye una escala auxiliar desplazada -2500 cm^{-1} (en la parte de abajo de la figura).	123
8.4. Representación de los orbitales moleculares naturales de carácter predominante $5f^17s^1$, $5f^2$, $5f^16d(t_{2g})^1$ y $5f^16d(e_g)^1$, y del orbital atómico $7s$.	130
8.5. Superficies de energía potencial del modo respiratorio de los conjuntos $5f^2$, $5f^16d(t_{2g})^1$, $5f^17s^1$ y $5f^16d(e_g)^1$, de $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$	133
8.6. Errores calculados de las energías de transición de los estados $5f^16d^1$ del ion libre U^{4+} con respecto a los datos experimentales, usando el hamiltoniano espín órbita de Wood-Boring con desplazamientos (sfss).	140

Capítulo 1

Introducción

El interés actual por los elementos pesados es alto y variado. La gama de sus aplicaciones reales y potenciales es amplia y abarca desde el campo de la alta tecnología hasta el de la protección del medio ambiente, sin olvidar el interés fundamental de su estudio. Así, muchos iones lantánidos y actínidos en sólidos son usados en materiales fosforescentes, de centelleo, en láseres de estado sólido sintonizables o en materiales aumentadores de frecuencia, mientras que otros son explorados para el mismo tipo de aplicaciones[1, 2]. La búsqueda de nuevos materiales que puedan ser utilizados como láseres de estado sólido en un amplio rango espectral a diferentes temperaturas, como emisores de fotones en cascada (*quantum cutters*), dando lugar a varias emisiones en el visible a partir de una absorción de alta energía, como lámparas ecológicas en visible, o emisores de luz por mecanismos de frecuencia aumentada (*upconversion*), ha motivado un considerable incremento del trabajo en este campo dentro de las comunidades científicas e industriales[3, 4, 5].

La mayoría de los materiales investigados como posibles láseres, son obtenidos por crecimiento de monocristales dopados con impurezas, adecuadamente elegidas, en muy bajas concentraciones. Varios tipos de cristales son los que se usan frecuentemente, tales como óxidos, perovskitas, elpasolitas, fluoritas, etc. Las impurezas que suelen utilizarse son iones de metales de transición (sobre todo de la primera serie), elementos ns^2 , lantánidos y algunos actínidos, los cuales se integran en la red del cristal como impurezas sustitucionales. La combinación de impureza más red cristalina da lugar a propiedades espectroscópicas diferentes a las del ion y el cristal aislados. Cuando se introduce una impureza en una posición particular de un cristal perfecto, se origina una distorsión geométrica en los alrededores de dicha posición. Esta distorsión puede ser localizada o extendida, dependiendo de los cambios en la densidad electrónica y en las cargas producidos por la creación del defecto. Independientemente del alcance de la distorsión, la reorganización geométrica se produce por la formación de nuevos enlaces químicos que sustituyen la imagen inicial del cristal perfecto. Una vez implantada la

impureza en la red cristalina, da lugar a bandas de emisión y absorción en regiones del espectro en las cuales el cristal perfecto es transparente. Dichas bandas no son observadas en ninguno de los sistemas aislados, ni en el cristal perfecto ni en el ion libre. Aún así, la estructura electrónica y, por tanto, las propiedades espectroscópicas del ion aislado, y la composición química y la estructura del cristal dan lugar a información que es útil *a priori*. La cuestión determinante es entonces, cuándo las bandas de la impureza embebida en el cristal cumplirán o no las condiciones que dan lugar a dichas propiedades espectroscópicas de interés.

La existencia o no de este tipo de actividades depende de las características de los estados electrónicos asociados a la impureza. Concretamente depende de la geometría local en torno a la impureza, tanto en el estado electrónico fundamental, como en los estados excitados; de los espectros electrónicos de absorción desde el estado fundamental, y de emisión de los estados excitados al fundamental, así como de la competición entre los procesos de decaimiento radiativo y no radiativo. En este contexto, los sólidos cristalinos iónicos dopados con lantánidos y actínidos son materiales importantes, tanto desde el punto de vista tecnológico como fundamental[6], adquiriendo especial interés las propiedades luminiscentes asociadas con estados locales de los iones que constituyen las impurezas. En estos sistemas, debido a la alta degeneración de la capa f, existen numerosos estados excitados de las configuraciones f^n y $f^{n-1}d^1$, $4f^n$ y $4f^{n-1}5d^1$ en los lantánidos, y $5f^n$ y $5f^{n-1}6d^1$ en el caso de los actínidos. Las posiciones relativas de dichos estados, f^n y $f^{n-1}d^1$, son determinantes de muchas propiedades espectroscópicas de interés. Las interacciones de enlace de la impureza con los primeros vecinos y con el resto del cristal producen una distorsión local en los alrededores de la impureza, provocando estructuras locales que son muy diferentes en los estados f^n y $f^{n-1}d^1$, lo cual afecta enormemente a las propiedades espectroscópicas. Dicha distorsión provoca un desplazamiento en las energías y un desdoblamiento de los niveles electrónicos atómicos de la impureza embebida con respecto al ion libre. El espaciado energético entre los diferentes estados electrónicos, junto con las reglas de selección que gobiernan las transiciones electrónicas, determinan que algunos estados puedan ser estados electrónicos estables o metaestables, desde los cuales se podrá producir luminiscencia o absorción de estado excitado (*excited state absorption*, ESA), mientras que otros estados darán lugar a decaimientos no radiativos. De esta manera, las propiedades de carácter local asociadas a la impureza, se encuentran fuertemente influidas por el entorno cristalino que rodea a la impureza. A estas propiedades es posible acceder tanto desde el punto de vista experimental como teórico, y en ambos campos se están desarrollando herramientas cada vez más eficaces y sofisticadas para abordar estos problemas.

La estructura de los defectos causados por estas impurezas es normalmente desconocida, a pesar de ser determinante de bastantes de sus propiedades espectroscópicas[7], habiendo muy poca información cuantitativa de la geometría local de los defectos alrededor de las impurezas de lantánidos o actínidos. Desde el punto de vista experimental, el conocimiento de la estructura local es una propiedad de difícil acceso. Debido a que normalmente las impurezas se encuentran en los cristales en muy baja

concentración, las medidas directas de la geometría en torno a las impurezas necesitan la aplicación de técnicas muy costosas, tales como las técnicas EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). Dichas técnicas demandan el uso de radiación sincrotrón, lo cual no es algo fácilmente accesible a todos los experimentales[8]. En principio, experimentos EXAFS son capaces de proporcionar información sobre las distancias y ángulos entre la impureza y sus vecinos más próximos en el estado fundamental f^n del defecto, pero cuando se trata de la geometría local de los niveles excitados $f^{n-1}d^1$, el realizar medidas directas es una tarea muy difícil, ya que, además de las dificultades inherentes a la propia técnica, es necesario bombear la muestra hasta sus estados excitados $f^{n-1}d^1$, y mantenerla excitada durante un determinado periodo de tiempo para poder realizar la medida EXAFS, lo cual no se ha conseguido hasta ahora. Aún así, es posible obtener información sobre el valor absoluto de las variaciones en las distancias de equilibrio con las transiciones $f^n \rightarrow f^{n-1}d^1$, $|\Delta R_e| = |R_e(f^{n-1}d^1) - R_e(f^n)|$, a partir de la forma de las bandas de los espectros de absorción y emisión. Sin embargo, debido a que éstas únicamente dependen del cuadrado de las variaciones en las distancias, no es posible obtener de ellas información acerca del signo de dichas variaciones.

Un ejemplo de la falta de información estructural, puede verse en la serie de cristales de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ dopados con iones lantánido, Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Ce}$ al Lu). Su estructura electrónica ha sido extensamente estudiada durante décadas usando técnicas espectroscópicas[9, 10, 11, 12, 2, 13, 14]. Sin embargo, no tenemos conocimiento de la existencia de ningún informe disponible sobre medidas directas en las distancias de equilibrio Ln-Cl , a pesar de que cabe esperar que la contracción de las distancias de equilibrio en la serie tenga un gran impacto en las distorsiones locales del cristal y en las propiedades espectroscópicas asociadas con la impureza. En este contexto, la obtención de datos estructurales, tales como las distancias de equilibrio, $R_e(\text{Ln-Cl})$, y las frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, de los defectos $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ en un cristal concreto, así como su variación a lo largo de la serie lantánida, es de gran importancia, siendo esta información también útil para reforzar las capacidades de modelos clásicos predictivos para cristales dopados con iones lantánido[8, 15].

Dentro de la espectroscopia, las energías de transición de absorción y emisión observadas con espectroscopia de alta resolución, y su interpretación, proporcionan información acerca de los factores que gobiernan las diferencias de energía entre los estados f^n y los estados más altos en energía $f^{n-1}d^1$, así como de los mecanismos de transferencia de energía. La espectroscopia que involucra exclusivamente a los estados $4f$ en el caso de los lantánidos está, en general, bastante bien entendida, y razonablemente bien entendida en el caso de los actínidos, en los que las transiciones $5f \rightarrow 5f$ pueden ser identificadas con ayuda de la Teoría del Campo Cristalino (*Crystal Field Theory*, CFT). En estos sistemas el número de parámetros de campo cristalino es muy elevado, por lo que no pueden ser ajustados a los datos experimentales sin experimentar ciertos problemas numéricos. Sin embargo, este problema es superado frecuentemente fijando algunos de estos parámetros a valores razonables, asociados con los valores del ion libre, o con valores de sistemas análogos, lo cual reduce el número de parámetros a ajustar, aunque esta reducción es difícil de justificar. Sin embargo, la espectroscopia

en la que están involucrados otros estados, tales como los $5d$ en lantánidos y los $6d$ en actínidos, está poco comprendida[2, 7]. A menudo, todo el conocimiento que llega a tenerse de estas transiciones espectroscópicas, por otra parte muy ricas, se limita a su identificación como transiciones entre orbitales de carácter dominante f y d , sin poder adelantar asignaciones detalladas de los estados electrónicos involucrados. Intentar seguir el mismo proceso con las transiciones $f \rightarrow d$ que el utilizado para las transiciones $f \rightarrow f$, es muy complicado, debido a que el número de parámetros de campo cristalino a ajustar es mucho mayor que en el caso anterior, aunque no es imposible, como demuestran trabajos como los de M. F. Reid *et al.* [16]. Debido a estas dificultades, los únicos informes sobre la luminiscencia de transiciones $5f^{n-1}6d^1 \rightarrow 5f^n$ en actínidos se reducen a los estudios en Pa^{4+} en distintos cristales[17, 18], y en U^{4+} en LiYF_4 [19, 20, 21] y YF_3 [21]. Recientemente Kirikova *et al.* [19] pusieron de manifiesto la falta de cálculos teóricos sobre las posiciones energéticas de los niveles de las configuraciones electrónicas $5f^{n-1}6d^1$ de actínidos tetravalentes en cristales, lo cual hace imposible cualquier predicción con respecto a espectros de transiciones interconfiguracionales de actínidos en diferentes cristales.

Estos estados excitados $f^{n-1}d^1$ de difícil identificación juegan papeles determinantes en procesos en los que actúan como estados intermedios, tales como la difusión Raman y la *upconversion*. Además, su posición relativa con respecto al conjunto de estados correspondientes a la configuración f^n es esencial para determinar propiedades ópticas tales como *quantum cutting*, o propiedades láser en la región del UV/VUV, por lo que su localización e identificación es necesaria para la comprensión de los mecanismos involucrados en estos procesos.

Actualmente, aproximadamente el 50 % de la luz generada artificialmente es proporcionada por lámparas luminiscentes basadas en descarga de mercurio. Por razones medioambientales, se intenta reemplazar el uso de estas lámparas por otras libres de mercurio, basadas en descarga de xenón. En este sentido se han investigado posibles materiales luminiscentes que, después de ser excitados por un fotón de alta energía, emitan más de un fotón en la región del visible, es decir, den lugar al proceso denominado *quantum cutting* o emisión de fotones en cascada. Los materiales dopados con Pr^{3+} fueron investigados[22, 23, 24, 25, 26] como posibles candidatos para este tipo de procesos, debido a su esquema de niveles electrónicos, en el que el nivel más alto en energía de la configuración $4f^2$, el 1S_0 , se encuentra energéticamente por debajo del estado de menor energía de la configuración $4f^15d^1$, lo cual es una condición necesaria para que se produzcan este tipo de procesos. Sin embargo, a pesar de que se vió que estos materiales sí que presentaban procesos de emisión de fotones en cascada, estos fotones emitidos no caen en la región del visible, sino que dan lugar a emisiones de longitudes de onda dentro de la región del UV[26]. Debido a esto, el interés se trasladó al estudio de materiales dopados con U^{4+} , actínido isoelectrónico al Pr^{3+} , para comprobar si podía ser un material útil en lámparas en visible mediante procesos de *quantum cutting*, o como láseres en el UV. Se estudiaron materiales de U^{4+} en fluoruros, ya que éstos dan lugar a un amplio rango de energías en las que el cristal es transparente, lo cual permite el estudio de estados excitados a altas energías en la región del UV/VUV.

Las propiedades luminiscentes de materiales de U^{4+} dopado en fluoruros son muy similares a las de su lantánido isoelectrónico Pr^{3+} dopado en los mismos materiales, por lo que se realizaron investigaciones en materiales tales como $LiYF_4$ [20, 19, 21] y YF_3 [21]. Sin embargo, en estos materiales, las impurezas de U^{4+} se sitúan en posiciones de baja simetría, creando defectos de carga y con números de coordinación altos, 8 o 9. La necesidad de compensación de carga da lugar a la aparición de varios defectos locales, cuya estructura y distribución a lo largo del cristal es difícil de determinar, y cuyas espectroscopias se suman, dando lugar a un espectro muy complejo. En este contexto, el estudio de defectos de U^{4+} en cristales de fluoruros de alta simetría, particularmente centrosimétricos, adquiere mucho interés como una alternativa a las complicaciones asociadas con la existencia de múltiples defectos de baja simetría. Por un lado su potencialidad como láseres de estado sólido en la región del UV, o como *quantum cutters* en el visible, y por otro lado, su uso como modelos de alta simetría para entender otros sistemas más complejos de baja simetría como los descritos anteriormente, hacen que el estudio de defectos de U^{4+} en cristales de fluoruros de alta simetría sea muy interesante, tanto desde el punto de vista fundamental, como por sus posibles aplicaciones tecnológicas. Así, se decidió estudiar la estructura electrónica y la espectroscopia de defectos de U^{4+} en el cristal cúbico Cs_2GeF_6 [27, 28, 29]. En este cristal, los iones U^{4+} se introducen como impurezas sustitucionales en las posiciones de los iones Ge^{4+} , dando lugar a defectos octaédricos neutros $(UF_6)^{2-}$.

En estas circunstancias, los métodos de cálculo *ab initio* de la Química Cuántica son una técnica apropiada para aportar mucha información relevante, especialmente la relacionada con la naturaleza de los estados electrónicos en juego. Estos métodos, aunque deben asumir ciertas aproximaciones, pueden ser muy útiles en la interpretación y predicción de propiedades de materiales nuevos no sintetizados y de potencial interés, aportando, con un alto grado de fiabilidad, información geométrica y espectroscópica inaccesible a los métodos experimentales, o bien complementando dicha información.

Los materiales que se abordan en este proyecto, y los numerosos estados electrónicos excitados de cada material que deben estudiarse, presentan varias exigencias de tipo metodológico: (1) Los efectos relativistas son esenciales. (2) Además de los efectos de enlace considerados en aproximaciones de campo medio, los efectos de correlación electrónica dinámica son también importantes, siendo además previsible la correlación de gran número de electrones. (3) Los efectos del entorno cristalino (*embedding*) sobre las impurezas y sus primeras esferas de coordinación también han de ser considerados con precisión. Estos tres tipos de efectos pueden considerarse, asumiendo ciertas aproximaciones, simultáneamente en estos materiales. Todos los efectos relativistas mencionados anteriormente son considerados con alta precisión mediante el Hamiltoniano WB-AIMP[30]. Los efectos de enlace se tienen en cuenta al utilizar una aproximación de *cluster*, en la que una impureza pesada y su primera esfera de coordinación en el cristal se tratan con todo rigor cuántico en cálculos multiconfiguracionales, y los efectos de correlación electrónica dinámica pueden tratarse mediante cálculos de interacción de configuraciones multirreferencial o perturbativos. Los efec-

tos de entorno cristalino son tenidos en cuenta mediante su representación a través de potenciales modelo de *embedding*.

Los cálculos *ab initio* son capaces de proporcionar datos de la estructura y enlace de defectos de lantánidos y actínidos como impurezas en cristales iónicos, tanto en el estado fundamental, f^n , como en los estados excitados, f^n y $f^{n-1}d^1$ [14, 15]. Hacen posible el cálculo de superficies de energía potencial, proporcionando valores de energías de transición, intervalos de energía (*gaps* de energía), barreras, etc, y permitiendo la identificación de estados estables y, por tanto, luminiscentes. Son capaces de calcular los momentos de transición, dando lugar a los espectros de absorción y emisión. Además, aportan información importante desde el punto de vista fundamental, como son los efectos metodológicos en el estudio de las bases, de la correlación, o de los efectos espín órbita.

En esta tesis hemos llevado a cabo un estudio quimicocuántico de la estructura y espectroscopia de lantánidos y actínidos como impurezas en cristales iónicos. En primer lugar hemos realizado el estudio de la contracción lantánida en un cristal iónico dopado con impurezas de iones lantánido, abarcando toda la serie, desde el Ce hasta el Lu. En él se estudian dos propiedades estructurales de las impurezas de Ln^{3+} en el cristal iónico $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, las distancias de equilibrio Ln-Cl y las frecuencias de vibración totalmente simétricas de los defectos $(\text{LnCl}_6)^{3-}$. En este trabajo se ha utilizado el método de potenciales modelo *ab initio* de *cluster embebido* para optimizar la geometría del estado fundamental de los defectos octaédricos creados por los iones Ln^{3+} en el cristal. Los cálculos incluyen correlación electrónica y efectos relativistas dentro del defecto $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ y las interacciones clásicas y mecanocuánticas entre éste y el entorno cristalino. Se lleva a cabo un análisis de la importancia de dichas interacciones utilizando otros modelos más simples para representarlas, el modelo de cargas puntuales (potencial de *Madelung*) o en el vacío. El análisis de los resultados muestra que los efectos del entorno, particularmente los de naturaleza mecanocuántica, contribuyen al fortalecimiento del enlace Ln-Cl, y que las propiedades de enlace Ln-Cl son menos sensibles al entorno según avanzamos en la serie, del Ce al Lu. Los efectos de la correlación electrónica dentro del defecto en las distancias de equilibrio son considerables, provocando una reducción en las mismas, siendo mayor según nos desplazamos hacia la derecha en la serie, mientras que los efectos en las frecuencias de vibración totalmente simétricas son prácticamente despreciables.

La segunda parte de esta tesis se centra en el estudio de la estructura y espectroscopia de impurezas de U^{4+} dopadas en un fluoruro cúbico, el cristal iónico Cs_2GeF_6 , el cual es un material nuevo que ha sido sintetizado recientemente [28] como consecuencia de resultados obtenidos en esta tesis. En este cristal, los iones U^{4+} se introducen como impurezas substitucionales en las posiciones de los Ge^{4+} , dando lugar a defectos octaédricos neutros $(\text{UF}_6)^{2-}$, por lo que es un sistema adecuado para ser usado como modelo para estudiar sistemas más complejos de menor simetría y con defectos de carga. Los materiales de impurezas de U^{4+} dopadas en fluoruros son interesantes por su potencialidad como láseres de estado sólido en la región del UV, o como sistemas

fosforescentes basados en procesos de emisión de fotones en cascada (*quantum cutting*) en la región del visible. Nuestro interés es, por tanto, concluir si este material dará lugar a procesos de *quantum cutting* en el visible, o podrá ser utilizado como láser de estado sólido en la región del UV. El que presente una u otra propiedad luminiscente depende de las posiciones relativas de los conjuntos de configuraciones $5f^2$ y $5f^16d^1$, y del rango de energías de ambos, así como del tamaño de los *gaps* de energía presentes entre los numerosos estados excitados. Por lo tanto en este trabajo presentamos la estructura del conjunto de configuraciones $5f^2$ y $5f^16d^1$, sus rangos de energía, los desdoblamientos de los niveles debidos el campo cristalino, y su parentesco con los niveles del ion libre. Durante el estudio de dichos conjuntos de configuraciones, han surgido estados nuevos que hemos identificado como excitones atrapados en la impureza, cuyas funciones de onda muestran un carácter dominante de la configuración $5f^17s^1$ del uranio. En primer lugar, se realiza un estudio de la estructura local y de las energías de los niveles de la configuración $5f^2$, dando lugar a cuáles son los posibles niveles luminiscentes. El cristal $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ se excluye como material fosforescente basado en procesos de *quantum cutting* o emisión en cascada iniciada en el nivel $5f^2$ del cristal emparentado con el estado 1S_0 del ion libre U^{4+} , debido a que dicho nivel se encuentra inmerso dentro de la banda $5f^16d(t_{2g})^1$. Se realiza un estudio detallado de la estructura electrónica del conjunto de estados pertenecientes a la configuración $5f^16d^1$, cuyos niveles más bajos en energía pueden ser responsables de una intensa absorción y emisión laser en la región del UV. Se realiza un estudio teórico-experimental del espectro de absorción, el cual muestra la existencia de una banda de absorción ancha y de alta intensidad alrededor de los 38000 cm^{-1} , seguida de bandas de menor intensidad hasta los 45000 cm^{-1} . También se encuentra que el nivel de menor energía del conjunto de configuraciones $5f^16d(t_{2g})^1$ está separado del nivel $5f^2$ más próximo por un *gap* de energía considerablemente grande, lo cual debe dar lugar a un débil decaimiento no radiativo, y a una eficiente emisión en la región del UV. Se calcula el espectro de emisión, el cual consiste en una serie de bandas anchas e intensas en la región del UV, seguidas por bandas cada vez menos intensas en la región del visible y del infrarrojo. Todos estos resultados apuntan a este material, $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$, como un potencial láser de estado sólido en la región del UV. Por último, se estudian los nuevos estados surgidos de configuración dominante $5f^17s^1$, los cuales aparecen a unas energías de 63500 a 79000 cm^{-1} . Estos estados pueden ser identificados como excitones atrapados en la impureza. Sus funciones de onda son muy difusas, extendiéndose más allá de la unidad formada por la impureza y su primera esfera de coordinación, UF_6 , y sus distancias de equilibrio U-F son muy cortas. Este último resultado revela la capacidad de los orbitales difusos de las impurezas de elementos *f* para actuar como trampas electrónicas en cristales aislantes. Este comportamiento no ha sido previsto por ninguna teoría o modelo aproximados, y es de gran interés debido al efecto que pueden tener los excitones atrapados en impurezas en las propiedades luminiscentes de estos materiales.

Parte I

Métodos y detalles de los cálculos

Capítulo 2

Introducción

La aplicación de la Química Cuántica al estudio del estado sólido ha supuesto un gran esfuerzo en la búsqueda de alternativas al problema computacional provocado por el aumento del tamaño del sistema a estudiar. A este desarrollo han contribuido, por un lado, factores externos a la propia Química Cuántica, como son la aparición de ordenadores cada vez más potentes, lo cual ha hecho posible el aumento de las capacidades de cálculo. Por otro lado, han contribuido las investigaciones dirigidas a mejorar la metodología de la Química Cuántica, así como a generar nuevos y mejores métodos de cálculo en varias direcciones. El estudio de la estructura electrónica de estos sistemas y de las propiedades que de ella se derivan, sólo puede ser abordado mediante la utilización de modelos que representen, de manera más o menos adecuada, el sistema real. El empleo de modelos introduce necesariamente limitaciones en la descripción quimicocuántica del sistema, y por ello debe evitarse introducir nuevas limitaciones derivadas de la utilización de métodos poco fiables. El estudio teórico de la estructura electrónica de cristales perfectos, puede llevarse a cabo usando sofisticados métodos *ab initio*.

Dentro de lo que podrían llamarse sistemas de estado sólido, hay que distinguir claramente aquellos en los que existe un cierto orden a largo alcance, es decir, una simetría translacional, de aquellos en los que dicho orden no existe. En el primer caso se encuentran los diferentes tipos de sólidos cristalinos y sus superficies, más o menos regulares, mientras que en el segundo tipo se encuentran los sólidos amorfos y defectos.

Existen dos tipos de modelos para tratar los problemas de estado sólido, que difieren en el punto de vista desde el cual se describe el sólido, los modelos periódicos y los modelos finitos o de *cluster*. En los métodos periódicos, el sólido es tratado como un sistema infinito, formado por unidades que se trasladan por simetría. Estos métodos se usan comúnmente en física del estado sólido, y se denominan genéricamente como teoría de bandas de los sólidos. Se fundamentan en la naturaleza macroscópica del cristal, por lo que son útiles en el estudio de propiedades que no tengan carácter

local, propiedades estructurales que están determinadas por la estructura electrónica del estado fundamental, como son la geometría, los coeficientes de compresibilidad o las constantes elásticas. Por otro lado, los modelos finitos o de *cluster* no se basan en el orden a largo alcance del sólido, lo cual permite aplicarlos tanto a sólidos cristalinos y superficies regulares como a sistemas amorfos y defectos. Estos modelos consisten en aislar una serie de átomos del cristal o del sistema amorfo que representen de modo adecuado la región del sólido objeto de estudio, ignorando, en principio, el resto del sistema, por lo cual son adecuados para estudiar propiedades locales. Una ventaja indiscutible de los modelos finitos frente a otras opciones es la de permitir la utilización de cualquier método de la Química Cuántica, métodos basados en la función de onda o en la teoría del funcional de la densidad (DFT). Este hecho hace posible el estudio tanto del estado fundamental como de los estados electrónicos excitados, con la única restricción de que el carácter físico de estos estados debe ser esencialmente local. Un ejemplo en el que los estados electrónicos implicados son de carácter local es el estudio de las transiciones electrónicas debidas a defectos en sólidos iónicos y covalentes. Por otro lado, el inconveniente de estos modelos de *cluster* reside precisamente en su carácter finito, y en los posibles efectos indeseables que se deriven de los efectos de frontera. La máxima dificultad que presentan es la de minimizar los efectos debidos a los bordes del modelo. La limitación práctica del tamaño del modelo ha llevado a desarrollar una serie de técnicas denominadas de *embedding*, cuyo propósito es incluir el efecto del resto del cristal en el modelo finito.

Dentro de los modelos periódicos existen varios métodos para abordar el estudio de la estructura electrónica. Entre ellos se encuentra el denominado método *tight-binding*, desarrollado por Koster y Slater[31], en el cual se representa al cristal como un conjunto de átomos débilmente interaccionantes, que se pueden describir por Hamiltonianos de átomos aislados. Con las soluciones de estos Hamiltonianos es posible describir, de manera más o menos precisa, los estados de menor energía, ya que el solapamiento entre orbitales de *core* es muy pequeño, sin embargo no es así para los electrones de valencia, teniendo que ampliar el Hamiltoniano atómico con una corrección que recoja una parte del potencial periódico del cristal. Esta aproximación es útil en la descripción de bandas de sistemas con capas *d* semillenas en metales de transición, y también en la descripción de materiales aislantes. El uso de ondas planas es bastante generalizado en los modelos periódicos, ya que no dependen de las posiciones de los átomos ni de su naturaleza. Debido a que estas funciones son adecuadas para representar zonas donde el potencial es casi constante, pero no así en las inmediaciones de los núcleos, se propusieron varios métodos para solventar dicho problema, como son el método de ondas planas aumentadas[32] desarrollado por Slater, y el método de Herring de ondas planas ortogonalizadas[33]. Los modelos periódicos son preferibles a los modelos finitos para la descripción de cristales perfectos, ya que tienen en cuenta, de manera explícita, la simetría translacional del cristal, sin que aparezcan estados electrónicos artificiales debidos a la presencia de los efectos de frontera.

Sin embargo, cuando se produce una pérdida de la periodicidad translacional, debido a la existencia de una impureza o un defecto, se produce la alteración de algunas

propiedades estructurales, apareciendo propiedades locales asociadas a estados electrónicos locales que dependen de las interacciones entre el defecto y su entorno. Los primeros estudios de impurezas en sólidos comenzaron en los años treinta[34]. El problema de la pérdida de periodicidad es posible tratarlo tanto con los modelos periódicos como con los modelos finitos o de *cluster*.

En el caso de los modelos periódicos, se usan métodos como el de las *superceldas*[35], el cual se basa en considerar no una celda primitiva, sino una de mayor tamaño, de modo que el defecto se repita de forma periódica. Sin embargo, la presencia de interacciones defecto-defecto entre celdas unidad vecinas, hacen necesario el uso de superceldas conteniendo un gran número de átomos, lo cual hace difícil su tratamiento. El perfeccionamiento de las técnicas computacionales desarrolladas para el cristal perfecto[36] permite el tratamiento de grandes celdas unidad, con lo que la distancia entre defectos es muy grande, haciendo que la interacción entre los mismos sea despreciable. Dentro de los métodos basados en el modelo periódico se encuentra una familia de métodos que tienen como punto de partida el conocimiento de la densidad electrónica del cristal perfecto, a los cuales podemos denominar perturbativos[37], término que se refiere al hecho de que han sido diseñados para calcular los cambios producidos por una perturbación localizada. Dentro de estos métodos se encuentra el método del cristal perturbado, *Perturbed Host System, PHS*, desarrollado por Koster y Slater[38, 39], el cual se basa en suponer que la perturbación es de rango más corto que sus efectos en la matriz densidad. Así se obtiene la función de Green; útil en el estudio de la estructura electrónica de cristales, ya que se puede obtener cualquier propiedad del cristal a partir de esta función de Green[37]; para la región que contiene el defecto a partir de la del cristal perfecto mediante un operador de corrección. También dentro de los métodos de estado sólido se encuentra el método desarrollado por Pisani *et al.* [40], el método de *Cluster Perturbado (Perturbed Cluster, PC)*, en el cual la matriz densidad en la región del defecto se obtiene tomando como referencia la solución de un *cluster* molecular que describe dicha región. Es necesario incorporar términos de corrección para incluir el acoplamiento entre el *cluster* y el entorno, los cuales se expresan en términos de la densidad de estados del cristal perfecto.

Los métodos para el tratamiento de la pérdida de periodicidad, y por tanto de las propiedades locales, desde el punto de vista de los modelos finitos, comenzaron a surgir en los años sesenta. El trabajo de Sugano y Shulman[41] sobre la estructura electrónica del sólido $KNiF_3$, sentó las bases de la aproximación de *cluster*. Teniendo en cuenta el carácter local de ciertas propiedades espectroscópicas y magnéticas de metales de transición en cristales iónicos, propusieron la restricción del método de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO), a un pequeño agrupamiento de átomos (*cluster*), formado por el elemento de transición y sus vecinos más cercanos, resolviendo las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan en dicha unidad, haciendo igual a cero la interacción entre el *cluster* y el resto de la red. Esto fue justificado en base a que el potencial creado por un conjunto de cargas puntuales situadas en los puntos de la red es prácticamente constante en el volumen ocupado por el *cluster*. Su modelo del *cluster* aislado, aunque aproximado, mostró las posibilidades de la aplicación de

métodos moleculares de la Química Cuántica al estudio de propiedades locales en sólidos, dejando también clara, sin embargo, la necesidad de resolver los problemas de frontera asociados con el tamaño finito del *cluster*. En esta dirección surgen los denominados métodos de *embedding*.

Paralelamente al trabajo de Sugano y Shulman se produjo el desarrollo de una formulación quimicocuántica alternativa, encaminada al estudio de interacciones moleculares y de la separación de los electrones de *core* y de valencia en átomos y moléculas, adecuada para tratar sistemas con muchos electrones dividiéndolos en subgrupos de manera que su tratamiento sea más sencillo. Estas técnicas son las denominadas técnicas de *building-blocks*[42], y los trabajos más relevantes son los realizados por McWeeny[43, 44], Huzinaga[45, 46], Gilbert[47] y Adams[48]. La base de la aproximación *building-blocks* consiste en dividir un sistema de gran tamaño en subsistemas interaccionantes, con el objetivo final de conseguir las soluciones variacionales de todo el sistema. El resultado es la formulación de un conjunto de ecuaciones acopladas, una por cada subsistema bajo los efectos de los demás, las cuales son más simples de tratar que aquellas para el sistema completo, y se resuelven de manera iterativa hasta alcanzar una convergencia en las densidades electrónicas de los distintos subsistemas y en las interacciones entre ellos. Una de las características importantes de esta formulación es que la estructura de las ecuaciones acopladas de los subsistemas permiten realizar cálculos entre los siguientes límites: las propiedades del sistema completo, en el que se resuelve el conjunto completo de las ecuaciones acopladas hasta la convergencia; o bien el interés se centra en las propiedades de una porción relevante del sistema, es decir, en propiedades locales, dando lugar a aproximaciones en las que el proceso iterativo se limita a las porciones relevantes. Entre estos dos límites, se encuentran opciones de cálculo intermedias, en las que además de las porciones relevantes del sistema, el proceso iterativo se extiende también a algunos subsistemas vecinos, atenuando así el impacto en el resto del sistema congelado. Las ecuaciones necesarias para llevar a cabo este proceso hasta alcanzar la consistencia final, mediante la utilización de orbitales ortogonales y localizados en una región del espacio, y sobre todo la intención de aplicarlo a problemas de impurezas en sólidos, fueron propuestas por Seijo y Barandiarán[49, 50, 51]. Estas técnicas resultan muy adecuadas en el diseño de técnicas de *embedding* para estudiar defectos, impurezas y problemas de superficies más allá de la aproximación de *cluster* aislado.

Actualmente se utilizan distintos métodos de *embedding*. En el caso de sistemas altamente iónicos, la forma más sencilla de incluir los efectos del cristal es mediante un potencial electrostático o de *Madelung*, rodeando al modelo de un conjunto de cargas puntuales que represente de manera adecuada dicho potencial de *Madelung*. Sin embargo, este *embedding* no es suficiente para describir, de manera adecuada, las interacciones entre el *cluster* y su entorno, ya que incluye únicamente interacciones clásicas, dando lugar a valores de propiedades estructurales y espectroscópicas erróneas[52].

Un método que representa de manera más precisa las interacciones del entorno con el *cluster* es el Método de Potenciales Modelo *Ab Initio*, AIMP[50]. Dicho método surge

del trabajo realizado por McWeeny, Huzinaga *et al.* [43, 45, 46], por la necesidad de dar una formulación al concepto de separabilidad de un sistema de muchos electrones en subsistemas o bloques, y su intención de aprovechar dicha formulación para el estudio de sistemas electrónicos muy grandes, pudiendo concentrar el esfuerzo metodológico y computacional en uno de los subsistemas de forma individual. El método AIMP se basa en tres puntos. Primero, la aplicabilidad de la Teoría de Funciones de Grupo (*Group Function Theory*, GFT) desarrollada por McWeeny[43, 44] a impurezas en sólidos cristalinos, debido a dos tipos de interacciones, las interacciones fuertes dentro del *cluster*, y las débiles entre el *cluster* y la red. Segundo, la incorporación del tratamiento variacional restringido de Huzinaga[45, 46] para el cálculo de la función de onda del *cluster*. Y el tercer punto, el uso de técnicas de representación de operadores para las interacciones *cluster*-red presentes, lo cual hace viables los cálculos. De esta manera es posible construir la función de onda total de un cristal a partir de un grupo de funciones de onda bajo la condición de *fuerte ortogonalidad* y como un producto antisimétrico generalizado. La solución autoconsistente a este conjunto de ecuaciones de grupo, tras aplicar el principio variacional a cada grupo de funciones de onda, da lugar a la energía total del cristal y a su función de onda total. Cuando se hace uso del conocimiento tanto físico como químico de las propiedades del sistema, se puede determinar un subsistema electrónico concreto como el mayor responsable de algunas propiedades locales, siendo la función de onda de este subsistema separada del resto de las funciones de onda en el tratamiento, las cuales pasan a ser funciones de onda del entorno. De esta manera, la estrategia variacional a seguir es reorientada y reducida a esta función de grupo concreta, o a un pequeño grupo de funciones incluyendo algunos subsistemas vecinos. El resto de las funciones de grupo se incluyen en el tratamiento como entorno congelado. Aunque la aproximación de subsistemas congelados reduce notablemente el esfuerzo computacional, se necesita aún un tiempo de cálculo y una cantidad de memoria muy grandes si se tienen que calcular todas las interacciones entre los distintos grupos. Como solución a este problema aparece la aproximación de Potenciales Modelo de Embedding para representar las interacciones entre subsistemas.

A la interpretación de las propiedades espectroscópicas de elementos f en sólidos se puede acceder tanto desde el punto de vista experimental, como desde el punto de vista teórico. La teoría utilizada para interpretar la estructura electrónica de niveles experimentales en iones lantánidos y actínidos en cristales, ha sido mejorada considerablemente desde los primeros estudios en los años cincuenta[53, 54, 55, 56, 57].

Incluida dentro de los modelos semiempíricos, se encuentra la Teoría del Campo Cristalino[58] (CFT). Basada en una aproximación monoelectrónica, extrae información de espectros experimentales, expresándola de forma tal que pueda ser utilizada en la predicción de espectros de sistemas relacionados. Utiliza expresiones parametrizadas de operadores ajustándolas a resultados experimentales. La forma general del operador de campo cristalino se expresa como:

$$V_{CF} = \sum_{q,k} B_{q,k} C_{q,k}(i) \quad (2.1)$$

donde $B_{q,k}$ son los parámetros de campo cristalino, los cuales suelen ser bastante complicados, y $C_{q,k}(i)$ son los operadores que dependen de los armónicos esféricos de la siguiente manera:

$$C_{q,k}(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{k,q}(\theta_i, \phi_i) \quad (2.2)$$

Con esta teoría es posible interpretar satisfactoriamente la espectroscopia de los estados $4f^n$ en los lantánidos y, con más problemas, las de los estados $5f^n$ de los actínidos. Sin embargo, al pasar a los estados excitados $4f^{n-1}5d^1$ y $5f^{n-1}6d^1$, el número de parámetros a ajustar es tan grande que la interpretación mediante esta teoría se hace muy complicada.

Por otro lado, al estudio de la espectroscopia de estos sistemas se puede acceder desde los métodos teóricos *ab initio* de *embedded cluster*. Con estos métodos se pueden obtener datos estructurales y espectroscópicos para complementar a los experimentos, o bien en los casos donde éstos no son capaces de dar información precisa, pero también es importante el hecho de que pueden usarse como métodos predictivos, ya que no necesitan de parámetros ajustados a datos experimentales existentes de antemano. Estos métodos incluyen una representación más o menos precisa del entorno cristalino, de la correlación electrónica y los efectos relativistas. Dentro de los métodos de *embedded cluster* se encuentra el método de Potenciales Modelo *Ab Initio*, el cual describiremos en capítulos siguientes.

Además de los efectos de *embedding* que acabamos de mencionar, los materiales que se abordan en esta tesis presentan otras exigencias de tipo metodológico. Así, el estudio de capas abiertas del tipo f^n , $f^{n-1}d^1$, que presentan numerosos estados electrónicos muy cercanos en energía, requiere el uso de métodos que tengan en cuenta la naturaleza multiconfiguracional de la función de onda. También son importantes los efectos de la correlación electrónica dinámica, siendo además previsible la correlación de un gran número de electrones. Además, los efectos relativistas son esenciales en estos materiales, y deben ser incluidos. De esta manera, en los siguientes capítulos vamos a describir los métodos necesarios para el tratamiento de estos materiales. En primer lugar describiremos el Método del Potencial Modelo *Ab Initio*, tanto para representar los electrones de *core*, como para representar los efectos de *embedding*. En segundo lugar describiremos los métodos Multiconfiguracionales usados en nuestros cálculos, y, por último, realizaremos una descripción de los métodos relativistas.

Capítulo 3

Método del Potencial Modelo *Ab Initio*

Tanto en química como en física de estado sólido está demostrado que ciertas propiedades de los sistemas multielectrónicos dependen esencialmente de porciones relevantes del sistema en cuestión. Muchas de las propiedades químicas moleculares vienen determinadas por la estructura de los electrones de valencia. De forma similar, algunas de las propiedades de defectos en sólidos, dependen principalmente de la estructura electrónica del defecto en cuestión, el cual está formado por *clusters* de átomos o iones. Este hecho hace necesario un método teórico que permita el diseño de una estrategia computacional para calcular variacionalmente las porciones relevantes (tanto en moléculas como en defectos en sólidos) que están bajo los efectos de las porciones inactivas, ya sean electrones de *core* en el caso de las moléculas, o el entorno cristalino en el caso de los defectos o *clusters* en estado sólido. El Método de Potenciales Modelo *Ab Initio* proporciona dicha estrategia computacional de manera sistemática. La obtención de potenciales para representar electrones de *core* y para representar el entorno cristalino es formalmente idéntica, ambos demandan el cálculo de las mismas integrales monoeléctricas. Una vez calculadas estas integrales, los cálculos variacionales de valencia en moléculas y de *clusters* en sólidos son casi indistinguibles, siendo una de las ventajas más importantes del Método AIMP la posibilidad de estudiar propiedades locales en sólidos usando los mismos métodos quimicocuánticos que son usados de forma rutinaria en química cuántica molecular en fase gas.

3.1. Potenciales Efectivos de *core*. Pseudopotenciales y Potenciales Modelo

Como ya hemos comentado, los electrones de valencia son, normalmente, los más relevantes en la formación de moléculas y cristales, mientras que el resto, los electrones

de *core*, permanecen inactivos. Este hecho ha propiciado el desarrollo de métodos *ab initio* que calculan explícitamente las funciones de onda de los electrones de valencia, los cuales se encuentran bajo la influencia de los núcleos, pero también de los electrones de *core*. Los métodos que realizan dicha aproximación de *core congelado* se denominan *Métodos de Potenciales Efectivos de Core* (ECP).

Los métodos ECP pueden clasificarse en dos familias. Por un lado están los llamados *Métodos de Pseudopotenciales* (PP), los cuales se basan en una transformación orbital denominada *transformación pseudoorbital*, y están relacionados con la ecuación de Philips-Kleinman[59]. El otro grupo de métodos ECP, el cual se basa en la ecuación de Huzinaga-Cantu [45, 46], es el denominado *Método de Potenciales Modelo* (MP).

El ahorro computacional que conlleva la aproximación de *core congelado* ha hecho que actualmente los métodos ECP sean extensamente utilizados en cálculos *ab initio* en moléculas y cristales que involucran átomos pesados. Otras ventajas del uso de ECP's es que los errores de superposición de bases (BSSE) esencialmente desaparecen, ya que la fuente de estos errores son las deficiencias en las bases atómicas que describen los electrones internos de *core*. Además, los métodos ECP permiten incluir de manera sencilla y efectiva la mayor parte de los efectos relativistas, siendo los calculos ECP relativistas independientes del espín formalmente idénticos a los no relativistas.

El Hamiltoniano multielectrónico no relativista para una molécula dada con $N_c + N_v$ electrones (N_c electrones de *core*, y N_v electrones de valencia) usado en cálculos *ab initio* con todos los electrones es el siguiente:

$$\hat{H}(1, \dots, N_c, N_c + 1, \dots, N_c + N_v) \equiv \sum_{i=1}^{N_c+N_v} \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\mu}|} \right\} + \sum_{i>j=1}^{N_c+N_v} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\mu>\nu} \frac{Z_{\mu}Z_{\nu}}{|\vec{R}_{\mu} - \vec{R}_{\nu}|} \quad (3.1)$$

donde μ es el índice de átomos, e i el índice de electrones.

Si consideramos un cálculo Hartree-Fock de capa cerrada, los orbitales son las soluciones de la ecuación Hartree-Fock molecular:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\mu}|} + \sum_c (2\hat{J}_c - \hat{K}_c) + \sum_v (2\hat{J}_v - \hat{K}_v) \right\} |\psi_a\rangle = \varepsilon_a |\psi_a\rangle \quad (3.2)$$

donde el operador entre corchetes es el operador de Fock molecular, que incluye el operador local de Coulomb, \hat{J}_c , y el operador no local de Intercambio, \hat{K}_c :

$$\hat{J}_c = \int d\tau_2 \frac{\psi_c^*(2)\psi_c(2)}{r_{12}}, \quad \hat{K}_c = \int d\tau_2 \frac{\psi_c^*(2)\hat{P}_{12}\psi_c(2)}{r_{12}} \quad (3.3)$$

Las soluciones a la Ecuación (3.2), $|\psi_a\rangle$, son los orbitales ocupados y virtuales. Sólo los orbitales ocupados contribuyen al operador de Fock, y pueden dividirse en

orbitales de *core*, $|\psi_c\rangle$, y orbitales de valencia, $|\psi_v\rangle$. Si los orbitales moleculares elegidos como *core* lo son realmente, una buena aproximación consiste en expresarlos como una superposición de orbitales atómicos de *core* con solapamiento cero, es decir, que los operadores moleculares de *core* de Coulomb y de Intercambio pueden expresarse como una suma de operadores atómicos de *core*,

$$\sum_c \left(2\hat{J}_c - \hat{K}_c \right) \simeq \sum_\mu \sum_{c_\mu \in \mu} \left(2\hat{J}_{c_\mu} - \hat{K}_{c_\mu} \right) \quad (3.4)$$

donde μ es el índice de átomos y c_μ es el índice de orbitales de *core* del átomo μ . Si además realizamos la siguiente sustitución de los operadores en las Ecuaciones (3.2) y (3.4),

$$-\frac{Z_\mu}{|\vec{r} - \vec{R}_\mu|} + \sum_{c_\mu \in \mu} \left(2\hat{J}_{c_\mu} - \hat{K}_{c_\mu} \right) \rightarrow -\frac{Z_\mu^{eff}}{|\vec{r} - \vec{R}_\mu|} + V_\mu^{ECP}, \quad (3.5)$$

siendo V_μ^{ECP} el potencial efectivo de *core* del átomo μ , y Z_μ^{eff} la carga nuclear efectiva del átomo μ , $Z_\mu^{eff} = Z_\mu - N_\mu^{core}$, donde N_μ^{core} es el número de electrones de *core* del átomo μ ; llegamos a la ecuación Hartree-Fock molecular ECP:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_\mu \frac{Z_\mu^{eff}}{|\vec{r} - \vec{R}_\mu|} + \sum_\mu V_\mu^{ECP} + \sum_v (2\hat{J}'_v - \hat{K}'_v) \right\} |\psi'_v\rangle = \varepsilon'_v |\psi'_v\rangle \quad (3.6)$$

que es común, tanto para los métodos de Pseudopotenciales, como para los Potenciales Modelo. La importancia de esta ecuación radica en que las únicas soluciones que son orbitales ocupados son los orbitales de valencia, lo cual hace que no sea necesario que las bases usadas en una aproximación de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO) sean capaces de representar los orbitales de *core*, y por tanto, puedan ser mucho menores que las bases usadas en cálculos con todos los electrones con la Ecuación (3.2). En la Ecuación (3.6), los operadores V_μ^{ECP} se mantienen fijos, y no se obtienen autoconsistentemente. Como consecuencia de las aproximaciones involucradas, las soluciones son orbitales de valencia aproximados, $|\psi'_v\rangle$, con energías orbitales aproximadas, ε'_v , siendo estos orbitales con los que están construidos los operadores de valencia de Coulomb, \hat{J}'_v , y de Intercambio, \hat{K}'_v . La Ecuación (3.6) es la última etapa en los cálculos *ab initio* sin correlación electrónica, así como la ecuación de partida para cálculos DFT, convenientemente modificada. Para realizar cálculos con correlación electrónica a partir de los orbitales ocupados de valencia y los virtuales obtenidos mediante esta ecuación, es suficiente con usar el Hamiltoniano multielectrónico efectivo de valencia:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{ECP}(1, \dots, N_v) \equiv & \sum_{i=1}^{N_v} \left\{ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_\mu \left[-\frac{Z_\mu^{eff}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\mu|} + V_\mu^{ECP} \right] \right\} \\ & + \sum_{i>j=1}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\mu>\nu} \frac{Z_\mu^{eff} Z_\nu^{eff}}{|\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu|} \end{aligned} \quad (3.7)$$

La diferencia entre las dos familias de métodos ECP, PP y MP, viene determinada por el operador efectivo de *core* V_μ^{ECP} , y por las implicaciones de éste sobre los conjuntos de bases de valencia.

Métodos de Pseudopotenciales

Todos los métodos de Pseudopotenciales derivan de la ecuación de Phillips-Kleinman[59], Ecuación (3.8), la cual resulta de un proceso denominado *inversión de la ecuación*.

$$\hat{F}^{PK} | \tilde{\psi}_v \rangle \equiv \left\{ \hat{F} + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) | \psi_c \rangle \langle \psi_c | \right\} | \tilde{\psi}_v \rangle = \varepsilon_v | \tilde{\psi}_v \rangle \quad (3.8)$$

donde \hat{F} es un Hamiltoniano hermítico, $| \psi_v \rangle$ y $| \psi_c \rangle$ son sus autofunciones de valencia y de *core* (ortonormales entre sí), y $| \tilde{\psi}_v \rangle$ es una función arbitraria definida como cualquier combinación lineal de las funciones de valencia y de *core*, denominada *pseudoorbital* de Phillips-Kleinman:

$$| \tilde{\psi}_v \rangle = a_v | \psi_v \rangle + \sum_c a_c | \psi_c \rangle \quad (3.9)$$

El término que se añade al operador \hat{F} en la Ecuación (3.8), es el denominado *pseudopotencial de Phillips-Kleinman*. Éste depende de la valencia a través de ε_v , y es obtenido por inversión de la ecuación, es decir, adoptando un pseudoorbital (Ecuación (3.9)), y generando el operador del cual dicho pseudoorbital sea autofunción con autovalor ε_v . Esto hace que realmente no se trate de un cálculo de *core congelado* puro, por lo que la transferibilidad de los pseudopotenciales atómicos a la molécula no está garantizada en un principio, sino que esta aproximación ha de ser validada mediante una serie de tests de calidad de los resultados moleculares. Además, el pseudopotencial de Phillips-Kleinman, es independiente de la elección del pseudoorbital (elección de a_v y a_c en la Ecuación (3.9)), lo cual trae consigo una arbitrariedad en la elección de los mismos. La elección de las funciones $| \tilde{\psi}_v \rangle$ y los diferentes procedimientos para invertir la ecuación dan lugar a los múltiples métodos PP que existen actualmente (en la referencia [30] se puede encontrar un resumen de ellos).

Métodos de Potenciales Modelo

El origen de todos los métodos de potenciales modelo (MP) es la ecuación de Huzinaga-Cantu[45, 46]. Si seguimos un tratamiento paralelo al de Hartree-Fock y aplicamos un tratamiento variacional a una función de onda de $N_c + N_v$ electrones, suponiendo una capa cerrada, de la forma

$$\Phi = | \psi_{c_1}^\alpha \psi_{c_1}^\beta \dots \psi_{c_{N_c/2}}^\alpha \psi_{c_{N_c/2}}^\beta \dots \psi_{v_1}^\alpha \psi_{v_1}^\beta \dots \psi_{v_{N_v/2}}^\alpha \psi_{v_{N_v/2}}^\beta |$$

bajo condiciones de independencia lineal, las cuales no aumentan la energía,

$$\langle \psi_{ci} | \psi_{cj} \rangle = \delta_{ij}, \quad \langle \psi_{ci} | \psi_{vj} \rangle = 0, \quad \langle \psi_{vi} | \psi_{vj} \rangle = \delta_{ij} \quad (3.10)$$

y minimizamos la energía total con la restricción variacional de que todas las ψ_c queden congeladas (lo cual puede aumentar eventualmente la energía, en función de la elección de ψ_c), siendo dichas funciones congeladas de *core* autofunciones del operador \hat{F} , llegamos a la ecuación de Huzinaga-Cantu:

$$\hat{F}^{HC} | \psi \rangle_v \equiv \left\{ \hat{F} + \sum_c (-2\varepsilon_c) | \psi_c \rangle \langle \psi_c | \right\} | \psi_v \rangle = \varepsilon_v | \psi_v \rangle \quad (3.11)$$

Esta ecuación es muy similar a la de Phillips-Kleinman (Ecuación (3.8)), siendo la única diferencia el valor de las constantes que multiplican a los operadores de proyección de *core*, lo cual produce consecuencias muy importantes, como veremos a continuación.

Las autofunciones del Hamiltoniano \hat{F}^{HC} son las mismas que las de \hat{F} . De esta manera, las únicas autofunciones son los verdaderos orbitales de *core* y de valencia, al contrario de lo que ocurre en la ecuación de Phillips-Kleinman, en las que las autofunciones son una combinación lineal (Ecuación (3.9)), elegida de manera arbitraria, de dichos orbitales, lo cual hace que las soluciones ψ_c y ψ_v sean degeneradas, con autovalor ε_v . Debido a esta degeneración de los orbitales de valencia y de *core*, la energía total del sistema permanece invariante frente a rotaciones entre dichos orbitales, lo cual hace posible obtener orbitales de valencia que no tienen nodos en la región del *core* [60]. En la ecuación de Huzinaga-Cantu (Ecuación (3.11)), debido a que todas las ε_c son negativas y con valores absolutos grandes, los orbitales de *core* son proyectados a valores muy por encima de los orbitales de valencia, los cuales permanecen con autovalores ε_v . Por tanto las soluciones más bajas, es decir, los orbitales ocupados, son los orbitales de valencia, por lo que no se introduce ninguna arbitrariedad. Otra diferencia importante es que, en el caso de la ecuación de Phillips-Kleinman, el término que se añade al operador \hat{F} tiene una dependencia en ε_v , mientras que, en la ecuación de Huzinaga-Cantu, el término adicional al operador \hat{F} es totalmente independiente tanto de los orbitales de valencia como de sus energías. La ventaja del uso de esta ecuación radica en que las bases usadas no han de ser capaces de representar los orbitales de *core*, ya que los orbitales de valencia son producidos de forma independiente, por lo que se pueden usar bases mucho mas pequeñas que en el caso de cálculos que implican a todos los electrones. Otra ventaja es la posibilidad de aplicar este formalismo a la representación de todos los orbitales ocupados de iones en cristales, como se verá más adelante.

Hay que tener en cuenta que los orbitales de valencia mantienen su estructura nodal, y por tanto, los conjuntos de base usados han de ser capaces de representar dichos nodos. En consecuencia, el número de funciones de base (funciones contraídas) será menor que en el caso de un cálculo con todos los electrones, pero similar al

de cálculos con pseudopotenciales, siendo la longitud de las funciones contraídas la que resulta mayor que en el caso de los pseudopotenciales, debido a la necesidad de representar los nodos de los orbitales de valencia. Esto no es un problema, ya que el factor que actualmente gobierna la flexibilidad y economía de cálculos *ab initio* en estado sólido, es el número de funciones contraídas, y no la longitud de éstas.

En cálculos Hartree-Fock moleculares, la ecuación de Huzinaga-Cantu puede expresarse en detalle como:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}^{eff}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\mu}|} + \sum_{\mu} \left[-\frac{N_{\mu}^{core}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\mu}|} + \sum_{c \in \mu} (2\hat{J}_c - \hat{K}_c) + \sum_{c \in \mu} (-2\varepsilon_c) |\psi_c\rangle\langle\psi_c| \right] + \sum_v (2\hat{J}_v - \hat{K}_v) \right\} |\psi_v\rangle = \varepsilon_v |\psi_v\rangle \quad (3.12)$$

y puede usarse tal cual, siempre y cuando se conozcan los orbitales de *core* moleculares, o una aproximación adecuada de ellos (como puede ser la superposición de orbitales atómicos de *core* con solapamiento cero, Ecuación (3.4)), y sus energías. Por lo tanto da lugar a cálculos de *core congelado* puros, a diferencia de los métodos PP, los cuales requieren el conocimiento previo de las energías ε_v , siendo ellas mismas objeto de cálculo, por lo que su transferibilidad al cálculo molecular no es directo. El uso de la ecuación de Huzinaga-Cantu en moléculas, sin introducir ninguna otra aproximación que no sea la de asumir que los orbitales moleculares de *core* son la superposición de orbitales de *core* atómicos, puede ser validada simplemente analizando los orbitales moleculares de *core* en una serie de tests con cálculos moleculares con todos los electrones. Por lo tanto, los orbitales de valencia y sus energías, obtenidos con la ecuación de Huzinaga-Cantu, serán buenos siempre y cuando los orbitales elegidos como orbitales de *core* lo sean realmente, es decir, que presenten una polarización y participación insignificantes en el enlace durante la formación molecular. Además, en un cálculo sólo de valencia, la parte dependiente del *core* del operador en la Ecuación (3.12) está construida con orbitales con todos los electrones, mientras que los operadores \hat{J}_v y \hat{K}_v están contruidos con las funciones $|\psi_v\rangle$ de forma autoconsistente. Debido a que estas funciones son los orbitales de valencia originales en la ecuación de Huzinaga-Cantu, los operadores de valencia de Coulomb y de Intercambio convergidos son idénticos a los de un cálculo con todos los electrones.

En los métodos de Potenciales Modelo, los términos entre corchetes en la Ecuación (3.12) son sustituidos por un *potencial modelo* atómico, \hat{V}_{μ}^{MP} , dando lugar a

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z_{\mu}^{eff}}{r} + \hat{V}_{\mu}^{MP} + \sum_v \left(2\hat{J}'_v - \hat{K}'_v \right) \right\} |\psi'_v\rangle = \varepsilon'_v |\psi'_v\rangle \quad (3.13)$$

para un átomo μ . A diferencia de los métodos PP, las soluciones a esta ecuación son aproximaciones a orbitales con todos los electrones, incluyendo todos sus nodos. Como hemos dicho anteriormente, el potencial modelo de *core* sólo depende de los orbitales de *core* y de sus energías, lo cual significa que es posible obtener dicho potencial mediante

una aproximación directa de los operadores \hat{J}_c y \hat{K}_c , sin usar ninguna información de la valencia. Este hecho ha sido reflejado en uno de los métodos de potenciales modelo, el Método de Potenciales Modelo *Ab Initio* (AIMP), en el que los potenciales modelo se generan con el único objetivo de que sean similares al operador que sustituyen. Por tanto, los orbitales de valencia, $|\psi'_v\rangle$, y sus energías, ε'_v , que resultan de resolver esta ecuación, son similares a las de un cálculo con todos los electrones, $|\psi_v\rangle$ y ε_v .

3.2. Método de Potencial Modelo *ab initio*

Como ya hemos descrito en la Sección anterior, debido a que el operador de *core* entre corchetes en la Ecuación (3.12) es dependiente únicamente del *core*, el potencial modelo que lo sustituye puede obtenerse como representación directa del mismo, sin introducir ningún tipo de parametrización basada en la valencia. Ésto es lo que hace el Método AIMP, el cual consiste esencialmente en dos pasos: la representación de los operadores de *core*, y la optimización de los conjuntos de base.

El Hamiltoniano molecular multielectrónico AIMP de valencia es el siguiente:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{AIMP} = & -\frac{1}{2} \sum_i^{N_{val}} \hat{\nabla}_i^2 + \sum_i^{N_{val}} \sum_{\mu}^{nuc} \left[-\frac{Z_{\mu}^{eff}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\mu}|} + \hat{V}_{\mu}^{AIMP}(i) \right] \\ & + \sum_{i < j}^{N_{val}} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\mu < \nu} \frac{Z_{\mu}^{eff} Z_{\nu}^{eff}}{|\vec{R}_{\nu} - \vec{R}_{\mu}|} \end{aligned} \quad (3.14)$$

donde \hat{V}_{μ}^{AIMP} es el potencial modelo AIMP del átomo μ . Este AIMP puede ser no relativista o relativista, primero describiremos cómo se obtiene en el caso no relativista, seguido de la optimización de las bases, y después describiremos el caso relativista.

3.2.1. Representación de los operadores de *core*

Los operadores que aparecen entre corchetes en la Ecuación (3.12) son sustituidos, uno a uno, por representaciones aproximadas de ellos. Estos operadores representación aproximados reproducen lo mejor posible a los operadores que representan, sin usar ninguna información de la valencia, ya sean los orbitales de valencia en sí mismos, ni sus energías orbitales. El resultado es un potencial modelo *ab initio* formado por términos aditivos, cada uno de ellos con significado físico.

$$\hat{V}_{\mu}^{AIMP} \rightarrow \hat{V}_{\mu}^{NR-AIMP} = V_{Coul}^{\mu,MP} + \hat{V}_{Exch}^{\mu,MP} + \hat{P}_{core}^{\mu} \quad (3.15)$$

Los diferentes términos son obtenidos directamente de los orbitales de *core* y de sus energías orbitales, producidos en un cálculo previo con todos los electrones (*all-electron*) Hartree-Fock restringido de capa cerrada o abierta sobre un estado atómico, normalmente el estado fundamental, por el siguiente procedimiento:

Obtención del potencial $V_{Coul}^{\mu,MP}$

El operador local y esférico $-N_{\mu}^{core}/r + 2\sum_{c\in\mu}\hat{J}_c$ de la Ecuación (3.12), es sustituido por un potencial modelo local y radial:

$$-\frac{N_{\mu}^{core}}{r} + 2\sum_{c\in\mu}\hat{J}_c \rightarrow V_{Coul}^{\mu,MP} \equiv \frac{1}{r} \sum_k C_k^{\mu} \exp(-\alpha_k^{\mu} r^2) \quad (3.16)$$

donde los coeficientes C_k^{μ} y los exponentes α_k^{μ} son obtenidos mediante ajuste de mínimos cuadrados bajo la condición $\sum_k C_k^{\mu} = -N_{\mu}^{core}$, para imponer un comportamiento asintótico de $V_{Coul}^{\mu,MP}$. El potencial modelo $V_{Coul}^{\mu,MP}$ representa el efecto de repulsión de Coulomb ejercido por los electrones de *core* y la atracción nuclear ejercida por el mismo número de protones, sobre un electrón de valencia.

Obtención del operador $\hat{V}_{Exch}^{\mu,MP}$

El operador no local atómico de Intercambio, $\hat{V}_{Exch}^{\mu} \equiv -\sum_{c\in\mu}\hat{K}_c$, es sustituido por su representación espectral en un espacio definido por un conjunto de funciones $\{|\chi_i^{\mu}\rangle\}$

$$\hat{V}_{Exch}^{\mu} \equiv -\sum_{c\in\mu}\hat{K}_c \rightarrow \hat{V}_{Exch}^{\mu,MP} \equiv \hat{\Omega}^{\mu}\hat{V}_{Exch}^{\mu}\hat{\Omega}^{\mu} = \sum_i \sum_j |\chi_i^{\mu}\rangle A_{ij}^{E,\mu} \langle\chi_j^{\mu}| \quad (3.17)$$

donde $\hat{\Omega}^{\mu}$ es el operador de proyección $\hat{\Omega}^{\mu} \equiv \sum_p \sum_q |\chi_p^{\mu}\rangle (\underline{S}^{\mu^{-1}})_{pq} \langle\chi_q^{\mu}|$, y la matriz de solapamiento \underline{S}^{μ} viene definida como $S_{ij}^{\mu} = \langle\chi_i^{\mu}|\chi_j^{\mu}\rangle$. Los coeficientes de matriz $A_{ij}^{E,\mu}$ se definen como:

$$A_{ij}^{E,\mu} = \sum_p \sum_q (\underline{S}^{\mu^{-1}})_{ip} K_{pq}^{\mu} (\underline{S}^{\mu^{-1}})_{qj} \quad (3.18)$$

donde $K_{pq}^{\mu} = \langle\chi_p^{\mu}|\hat{V}_{Exch}^{\mu}|\chi_q^{\mu}\rangle$.

Dado que \hat{V}_{Exch}^{μ} es un operador atómico de corto alcance, es de esperar que un conjunto de base de representación espectral, $\{|\chi_i^{\mu}\rangle\}$, construido con un moderado número de funciones Gaussianas primitivas centradas en el átomo μ , lo represente correctamente. Si elegimos el sistema de coordenadas esféricas polares para expresar las funciones primitivas Gaussianas, podemos escribir su dependencia radial y angular más explícitamente como $|\chi_i^{\mu}\rangle \equiv |\chi_{a;lm}^{\mu}\rangle = |R_{al}^{\mu}(r)Y_{lm}^{\mu}(\theta, \phi)\rangle$. Como las matrices \hat{V}_{Exch}^{μ} y \underline{S}^{μ} están factorizadas por lm , también la matriz \underline{A} en la Ecuación (3.18) estará factorizada. De esta manera, podemos reescribir la Ecuación (3.17) más explícitamente como:

$$\hat{V}_{Exch}^{\mu,MP} = \sum_l \sum_{m=-l}^{+l} \sum_a \sum_b |\chi_{a;lm}^{\mu}\rangle A_{ab;l}^{E,\mu} \langle\chi_{b;lm}^{\mu}| \quad (3.19)$$

La propiedad importante de este potencial modelo es que produce las mismas integrales que las producidas por el operador de Intercambio de *core* verdadero, \hat{V}_{Exch}^μ , con cualquier par de funciones pertenecientes al espacio en el que se expande la representación espectral.

$$\langle \varphi_i | \hat{V}_{Exch}^{\mu, MP} | \varphi_j \rangle = \langle \varphi_i | \hat{V}_{Exch}^\mu | \varphi_j \rangle$$

$$si \quad | \varphi_i \rangle = \sum_k | \chi_k^\mu \rangle c_{ki} \quad (3.20)$$

$$y \quad | \varphi_j \rangle = \sum_k | \chi_k^\mu \rangle c_{kj}$$

Como resultado, todas las interacciones monocéntricas de intercambio entre el *core* y la valencia en un cálculo molecular, son calculadas con toda precisión si se eligen las bases de la representación espectral del operador de *core* de Intercambio de un átomo dado como el conjunto de funciones primitivas centradas en ese átomo particular.

La elección anterior, junto con el hecho de que los coeficientes $A_{ab;l}^{E,\mu}$ cambian al añadir, sustraer, o sustituir funciones primitivas al conjunto de bases molecular, hacen inútil su tabulación con respecto a un conjunto de bases primitivas dadas. Afortunadamente, la producción de los coeficientes $A_{ab;l}^{E,\mu}$ únicamente requiere el cálculo de integrales monocéntricas de solapamiento y de intercambio, invertir una matriz de tamaño moderado, y realizar transformaciones simples de dos índices, tareas que requieren un tiempo de CPU despreciable. En consecuencia, son calculados en cada cálculo AIMP molecular.

El potencial modelo de Intercambio representa las interacciones de intercambio entre los electrones de *core* de un átomo μ y un electrón de valencia.

Operador de Proyección

El operador de proyección es utilizado sin aproximar:

$$\hat{P}_{core}^\mu = \sum_{c \in \mu} (-2\varepsilon_c) | \psi_c \rangle \langle \psi_c | \quad (3.21)$$

y representa los efectos de repulsión actuando sobre un electrón de valencia que impiden que éste colapse con el *core*. Es una consecuencia directa de la independencia lineal necesaria entre las funciones de onda de *core* y de valencia, las cuales están incluidas en el tratamiento variacional restringido de Huzinaga como condiciones de fuerte-ortogonalidad, Ecuación (3.10). El factor 2 ha sido recomendado por Höjer y Chung[61].

3.2.2. Optimización de los conjuntos de base de valencia

Una vez que el potencial modelo *ab initio* de *core* del átomo μ está disponible, su conjunto de bases de valencia es optimizado en cálculos atómicos AIMP, mediante un procedimiento idéntico al usado en los conjuntos de base con todos los electrones[62]. Con conjuntos de base Gaussianas, los orbitales de valencia atómicos son

$$|\psi_v'^\mu\rangle = |R_{nl}'^\mu(r)Y_{lm}^\mu(\theta, \phi)\rangle \quad (3.22)$$

donde r , θ y ϕ están referidas a un sistema centrado en el átomo μ , las primas indican que son aproximaciones a orbitales de valencia con todos los electrones, y las funciones radiales están expandidas en términos de funciones primitivas Gaussianas radiales,

$$R_{nl}'^\mu(r) = \sum_i c_{ni;l} \chi_{il}^\mu = \sum_i c_{ni;l} r^l \exp(-\zeta_{i;l} r^2), \quad (3.23)$$

con un número arbitrario de funciones primitivas χ_{ij}^μ . Los exponentes $\zeta_{i;l}$ y los coeficientes $c_{ni;l}$ son optimizados en cálculos atómicos Hartree-Fock restringido de capa abierta AIMP de valencia. El conjunto de bases para cálculos moleculares es obtenido por el habitual desdoblamiento de los orbitales de valencia y la adición de funciones, tales como funciones difusas o de polarización, de la misma manera que ocurre en cálculos con todos los electrones. De hecho, la experiencia recogida en la manipulación de conjuntos de base con todos los electrones en moléculas, puede ser aplicada de manera automática a cálculos AIMP, siempre y cuando sólo afecten a la región de valencia.

3.2.3. Formulación Relativista

Como hemos visto en la formulación no relativista, la receta AIMP se basa en adoptar una ecuación básica, y sustituir ciertos operadores uno a uno, por potenciales modelo que los representen. Además, podemos resumir la receta del método AIMP para representar operadores de la siguiente manera:

- sustitución de operadores de largo alcance por potenciales modelo locales (es el caso de los potenciales de *core* de Coulomb)
- sustitución de operadores de corto alcance, tanto locales como no locales, por representaciones espectrales de ellos mismos (es el caso del potencial de *core* de Intercambio)

De esta manera, el método AIMP puede aplicarse a diferentes formulaciones relativistas conociendo sus respectivas ecuaciones de valencia, identificando los operadores que serán sustituidos por potenciales modelo y aplicando la representación que corresponda según el operador en cuestión.

Método AIMP relativista basado en el Hamiltoniano de Wood-Boring

Katsuki y Huzinaga[63] propusieron una forma de aplicar el Hamiltoniano de Wood-Boring[64, 65, 66] en cálculos relativistas variacionales atómicos y moleculares. Dicha propuesta fue aprovechada e implementada junto con las ideas del método AIMP con pequeñas modificaciones[67, 68] como veremos a continuación.

Hamiltonianos de Cowan-Griffin y Wood-Boring para átomos

En el estudio de átomos polielectrónicos, Cowan y Griffin[64] y Wood y Boring[65] propusieron la aplicación a la ecuación de campo medio monoelectrónica de un átomo de los desarrollos de Dirac para un electrón en un potencial local y central[66]. Como resultado, se obtuvieron Hamiltonianos relativistas aproximados independientes del espín y dependientes del espín, cuya utilidad ha sido demostrada.

Las funciones radiales de los componentes grandes y pequeños de la solución de Dirac (*spinor*) para un electrón en un potencial central y local $V(r)$, satisfacen un conjunto de dos ecuaciones diferenciales acopladas[66]. La sustitución de una de las ecuaciones en la otra da lugar a una nueva ecuación, la cual la satisface la función radial grande, $G_k(r)/r$ [65], en unidades de Hartree:

$$\left\{ -\frac{d^2}{2dr^2} + \frac{k(k+1)}{2r^2} + V(r) + V_{MV,k} + \hat{V}_{D,k} + V_{SO,k} \hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{s}} \right\} G_k = \varepsilon_k G_k \quad (3.24)$$

donde $k = l$ para $j = l - 1/2$ y $k = -(l + 1)$ para $j = l + 1/2$, y los últimos tres operadores están relacionados con los operadores de masa-velocidad, Darwin, y espín órbita, resultantes de la expansión de Pauli[66], si bien son distintos:

$$V_{MV,k} = -\frac{\alpha^2}{4}(\varepsilon_k - V)^2 \quad (3.25)$$

$$\hat{V}_{D,k} = -\frac{\alpha^2}{2[2 + \alpha^2(\varepsilon_k - V)]} \frac{dV}{dr} \left(\frac{d}{dr} - \frac{1}{r} \right), \quad (3.26)$$

$$V_{SO,k} = \frac{\alpha^2}{2 + \alpha^2(\varepsilon_k - V)} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}, \quad (3.27)$$

donde α es la constante de estructura fina.

Despreciando las contribuciones de los componentes pequeños a la densidad electrónica, el operador de espín órbita, y transformando el operador diferencial de Darwin en un potencial local, Cowan y Griffin[64] obtuvieron la ecuación aproximada:

$$\left\{ -\frac{d^2}{2dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) + V_{MV,nl} + V_{D,nl} \right\} G_{nl} = \varepsilon_{nl} G_{nl}, \quad (3.28)$$

donde

$$V_{MV,nl} = -\frac{\alpha^2}{4}(\varepsilon_{nl} - V)^2, \quad (3.29)$$

$$V_{D,nl} = -\frac{\alpha^2}{2[2 + \alpha^2(\varepsilon_{nl} - V)]} \frac{dV}{dr} \left(\frac{1}{G_{nl}} \frac{dG_{nl}}{dr} - \frac{1}{r} \right) \quad (3.30)$$

Dado que esta ecuación es idéntica a la ecuación no relativista para las funciones radiales de un electrón en un campo central, excepto por la presencia de dos nuevos operadores, Cowan y Griffin[64] propusieron añadir los potenciales monoelectrónicos $V_{MV,nl}$ y $V_{D,nl}$ al operador Hartree-Fock no relativista, (F_{NR}) , de un átomo, dando lugar a un conjunto de ecuaciones acopladas,

$$(F_{NR} + V_{MV,nl} + V_{D,nl})\psi_{nlm} = \varepsilon_{nl}\psi_{nlm} \quad (3.31)$$

Estas ecuaciones, (3.31), son resueltas autoconsistentemente mediante procedimientos numéricos en los que son impuestas condiciones de contorno especiales, en $r \rightarrow 0$, para así evitar el colapso variacional que podrían traer consigo los términos de masa-velocidad y Darwin, dando lugar a un conjunto de orbitales atómicos no ortogonales (aunque en la práctica son cuasiortogonales).

El término V en las Ecuaciones (3.29) y (3.30), es el potencial monoelectrónico de Hartree-Fock. En dichas ecuaciones, se adopta una aproximación local de V [64], aproximación necesaria para realizar las derivadas que dan lugar a los términos V_{MV} y V_D . Debe tenerse en cuenta que esta aproximación se usa únicamente con el propósito de generar V_{MV} y V_D , pero no para el resto de los operadores monoelectrónicos, donde se usa el operador de intercambio Hartree-Fock no local.

Wood y Boring[65] extendieron esta línea de aproximación al tratamiento del efecto de acoplamiento espín órbita mediante el uso de los orbitales numéricos resultantes de la Ecuación (3.31), para generar el operador monoelectrónico de espín órbita:

$$V_{SO,nl}\hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{s}} = \frac{\alpha^2}{[2 + \alpha^2(\varepsilon_{nl} - V)]} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{s}} \quad (3.32)$$

en el cual la dependencia en k de $V_{SO,k}$ es aproximada por una dependencia en l . Este operador debe añadirse a la contribución monoelectrónica de un Hamiltoniano de Cowan-Griffin y puede usarse en métodos SCF de dos componentes, métodos CI espín órbita o métodos de teoría de perturbaciones.

Método independiente del espín CG-AIMP para moléculas

Las anteriores proposiciones de Cowan-Griffin y Wood-Boring de los Hamiltonianos relativistas independientes y dependientes del espín, respectivamente, los cuales resultan de añadir nuevos términos a los no relativistas, son fácilmente incluidos en el Hamiltoniano de valencia multielectrónico AIMP para una molécula, Ecuación (3.14), teniendo en cuenta que los nuevos términos relativistas son claramente de carácter atómico y de corto alcance. Esto implica, por un lado, que la contribución molecular relativista puede ser aproximada de forma segura por la adición de los operadores de

masa-velocidad, Darwin y espín órbita, y por otro lado, que esos operadores atómicos pueden ser sustituidos por potenciales modelo atómicos[67].

De acuerdo con esto, el Hamiltoniano relativista AIMP independiente del espín basado en Cowan-Griffin, $\hat{H}^{CG-AIMP}$, se obtiene a partir de la Ecuación (3.14) sustituyendo \hat{V}_μ^{AIMP} por:

$$\hat{V}_\mu^{AIMP} \rightarrow \hat{V}_\mu^{CG-AIMP} = V_{Coul}^{\mu,MP} + \hat{V}_{EMD}^{\mu,MP} + \hat{P}_{core}^\mu \quad (3.33)$$

El término $V_{Coul}^{\mu,MP}$ es idéntico al de la Ecuación (3.16), con la diferencia obvia de que los orbitales involucrados en \hat{J}_c , son ahora los orbitales atómicos de *core* de Cowan-Griffin obtenidos al resolver la Ecuación (3.31), en vez de los no relativistas.

El término $\hat{V}_{EMD}^{\mu,MP}$ es la representación espectral del operador de Intercambio de *core*, más los operadores de masa-velocidad y Darwin de Cowan-Griffin, expandido en el mismo espacio usado en el operador de Intercambio de *core* en la Ecuación (3.17), las funciones de base primitivas centradas en el átomo μ :

$$\hat{V}_{EMD}^{\mu,MP} \equiv \hat{\Omega}^\mu \left(\hat{V}_{exch}^\mu + \hat{V}_{MV}^\mu + \hat{V}_D^\mu \right) \hat{\Omega}^\mu \quad (3.34)$$

donde

$$\hat{V}_{MV}^\mu + \hat{V}_D^\mu = \sum_{nl}^{valence} \hat{O}_l^\mu (V_{MV,nl}^\mu + V_{D,nl}^\mu) \hat{O}_l^\mu \quad (3.35)$$

con los potenciales \hat{V}_{MV}^μ y \hat{V}_D^μ definidos en las Ecuaciones (3.29) y (3.30), obtenidos en el cálculo atómico Hartree-Fock Cowan-Griffin. \hat{O}_l^μ es un operador de proyección angular definido en la base de los armónicos esféricos centrados en el átomo μ :

$$\hat{O}_l^\mu = \sum_{m=-l}^{+l} |lm; \mu\rangle \langle lm; \mu| \quad (3.36)$$

el cual evita que los potenciales de masa-velocidad y Darwin dependientes de nl , con un l dado, actúen sobre orbitales con un l diferente, l' . La definición de la Ecuación (3.35) restringe su rigurosa aplicación a casos en los que haya como máximo un orbital atómico de valencia con el mismo l . Esta limitación no lo es en la práctica para los elementos de la Tabla Periódica, excepto para las series lantánida y actínida, donde existe una participación significativa en el enlace de los orbitales atómicos ns y $(n-1)s$; sin embargo, los valores esperados $\langle \psi_{(n-1)s} | V_{MV,(n-1)s}^\mu + V_{D,(n-1)s}^\mu | \psi_{(n-1)s} \rangle$ y $\langle \psi_{(n-1)s} | V_{MV,ns}^\mu + V_{D,ns}^\mu | \psi_{(n-1)s} \rangle$ difieren en menos del 0,1 %, porcentaje mucho menor que el error asociado a aproximaciones básicas, como por ejemplo la aproximación del *core* congelado, por lo que la Ecuación (3.35) puede ser aplicada incluso en estos casos de manera segura[69].

El desarrollo de la Ecuación (3.34) da lugar a una expresión más detallada en términos de la matriz de la representación espectral de las interacciones de intercambio,

masa-velocidad y Darwin, $\underline{A}^{EMD,\mu}$:

$$\hat{V}_{EMD}^{\mu,MP} = \sum_l \sum_{m=1}^{+l} \sum_a \sum_b | \chi_{a;lm}^\mu \rangle A_{ab;l}^{EMD,\mu} \langle \chi_{b;lm}^\mu | \quad (3.37)$$

donde

$$A_{ab;l}^{EMD,\mu} = \sum_c \sum_d (\underline{S}_l^{\mu^{-1}})_{ac} M_{cd;l}^\mu (\underline{S}_l^{\mu^{-1}})_{db} \quad (3.38)$$

donde las matrices \underline{M}_l^μ y \underline{S}_l^μ están definidas como:

$$M_{cd;l}^\mu = \langle \chi_{c;lm}^\mu | \hat{V}_{exch}^\mu + \hat{V}_{MV}^\mu + \hat{V}_D^\mu | \chi_{d;lm}^\mu \rangle \quad (3.39)$$

y

$$S_{cd;l}^\mu = \langle \chi_{c;lm}^\mu | \chi_{d;lm}^\mu \rangle \quad (3.40)$$

Con todo lo anterior, hemos descrito completamente el Hamiltoniano CG-AIMP multielectrónico relativista independiente del espín para una molécula, cuyos ingredientes provienen exclusivamente de cálculos Cowan-Griffin-Hartree-Fock atómicos. Este Hamiltoniano comparte las mismas propiedades de simetría que el no relativista, por lo que podrá ser utilizado en el mismo tipo de cálculos, tales como SCF, CASSCF, CI, etc. Estos cálculos se desarrollan con los conjuntos de base de valencia optimizados en cálculos CG-AIMP atómicos, de manera idéntica a la descrita en la aproximación AIMP no relativista.

Método dependiente del espín WB-AIMP para moléculas

La inclusión de los efectos de acoplamiento espín órbita a los efectos relativistas independientes del espín hasta ahora considerados en el Hamiltoniano molecular CG-AIMP, se consigue mediante el Hamiltoniano espín órbita relativista AIMP basado en Wood-Boring, $\hat{H}^{WB-AIMP}$, el cual resulta de la Ecuación (3.14) sustituyendo \hat{V}_μ^{AIMP} por:

$$\hat{V}_\mu^{AIMP} \rightarrow \hat{V}_\mu^{WB-AIMP} = V_{Coul}^{\mu,MP} + \hat{V}_{EMD}^{\mu,MP} + \hat{P}_{core}^\mu + \hat{h}_{SO}^{\mu,MP} \quad (3.41)$$

Este Hamiltoniano es idéntico al Hamiltoniano independiente del espín CG-AIMP, al cual de le añade un potencial modelo monolectrónico que representa al operador de espín órbita de Wood-Boring, Ecuación (3.32):

$$\hat{h}_{SO}^{\mu,MP} \equiv \sum_{nl}^{valencia} V_{SO,nl}^{\mu,MP}(r) \hat{O}_l^\mu \hat{\mathbf{l}}^\mu \hat{\mathbf{s}} \hat{O}_l^\mu \quad (3.42)$$

donde $\hat{\mathbf{l}}^\mu$ y $\hat{\mathbf{s}}$ son los operadores momento angular y de espín usuales, el proyector angular \hat{O}_l^μ se usa siguiendo la propuesta de Pitzer y Winter[70], y los componentes radiales se eligen como funciones analíticas,

$$V_{SO,nl}^{\mu,MP}(r) = \lambda^\mu \sum_k \frac{B_{k,nl}^\mu \exp(-\beta_{k,nl}^\mu r^2)}{r^2} \quad (3.43)$$

donde λ^μ es un factor de escalado, el cual describiremos más adelante, y los parámetros $\{B_{k,nl}^\mu, \beta_{k,nl}^\mu\}$ se determinan por ajuste ponderado de mínimos cuadrados a los componentes radiales del operador espín órbita de Wood-Boring de la Ecuación (3.32), $V_{SO,nl}^\mu$,

$$\min \left\{ \sum_i^{\text{puntos}} \omega_i \left[V_{SO,nl}^{\mu,MP}(r_i) - V_{SO,nl}^\mu(r_i) \right]^2 \right\} \quad (3.44)$$

con la restricción de normalización:

$$\langle R_{nl}^{\mu,num} | V_{SO,nl}^{\mu,MP} | R_{nl}^{\mu,num} \rangle = \langle R_{nl}^{\mu,num} | V_{SO,nl}^\mu | R_{nl}^{\mu,num} \rangle \quad (3.45)$$

siendo $R_{nl}^{\mu,num}$ las partes radiales de los orbitales numéricos de Cowan-Griffin-Hartree-Fock de la Ecuación (3.32). El uso de un valor de $\omega_i = r_i^4$ en una escala logarítmica, se consideró apropiado después de realizar experimentaciones numéricas[68].

En el Hamiltoniano $\hat{H}^{WB-AIMP}$ de las Ecuaciones (3.14) y (3.41) se asume de manera implícita que el operador molecular de espín órbita se aproxima, de manera segura, por una suma de operadores atómicos espín órbita. Dicha aproximación es justificada en base a la naturaleza de corto alcance del operador de acoplamiento espín órbita atómico, siguiendo la misma línea seguida en los operadores relativistas escalares.

En este tratamiento aproximado de los efectos espín órbita en átomos y moléculas, además de las aproximaciones implicadas en la congelación de orbitales y la representación de operadores, como ya hemos comentado, se realiza también la aproximación de usar un operador monoeléctrico para las interacciones espín órbita, y además coger dicho operador *ad hoc* directamente de las ecuaciones atómicas de Wood-Boring. Sin embargo, la forma final del operador espín órbita usado es plausible, ya que de alguna manera está relacionado con una aproximación de campo medio, incluyendo una media de la mayoría de las contribuciones bielectrónicas por medio del potencial de Hartree-Fock, V (Ecuación (3.32)). Debido a esto, se incluye el factor de escalado λ^μ , en un intento de superar parcialmente las aproximaciones descritas anteriormente, usándolo como un parámetro empírico. De esta manera, se puede obtener el valor empírico del factor λ^μ comparando los desdoblamientos espín órbita atómicos obtenidos con el Hamiltoniano WB-AIMP, con los valores experimentales. Los valores esperados para este factor son valores cercanos a 1, valores confirmados en distintos estudios, como se verá en esta memoria.[68, 71, 72, 27, 28]

El Hamiltoniano de espín órbita WB-AIMP, $\hat{H}^{WB-AIMP}$ se usa a nivel de cálculo de interacción de configuraciones, CI, en una base de funciones del grupo doble adaptadas a la simetría, con orbitales moleculares obtenidos en un cálculo relativista independiente del espín HF, o en un cálculo CASSCF con en Hamiltoniano CG-AIMP, $\hat{H}^{CG-AIMP}$, como se verá más adelante.

Corrección espín órbita a los conjuntos de base de valencia

Los conjuntos de base de valencia (Ecuaciones (3.22) y (3.23)) se han obtenido por minimización de la energía en cálculos atómicos independientes del espín CG-AIMP Hartree-Fock, y son adecuados para calcular propiedades de enlace. Sin embargo, la comparación de las constantes de acoplamiento espín órbita atómicas (Ecuación (3.45)) calculadas con dichos orbitales analíticos, y las calculadas con orbitales atómicos numéricos con todos los electrones de Cowan-Griffin-Hartree-Fock, muestran desviaciones indeseables del orden del 10 %. La mayor parte de dichas desviaciones debe ser originada en regiones muy internas de r , donde el operador espín órbita es dominante con respecto al Hamiltoniano independiente del espín. Para corregir las propiedades dependientes del espín órbita, conservando el buen comportamiento de las propiedades de enlace, se diseñó el siguiente conjunto de base corregido:

$$R'_{nl}{}^{\mu,soc} = N_{nl} c_{n1;l}^{soc} \chi_{1l}^{\mu} + N_{nl} \sum_{i=2} c_{ni;l} \chi_{il}^{\mu} \quad (l \neq 0) \quad (3.46)$$

donde χ_{1l}^{μ} es la primitiva GTF más interna del conjunto de base original, y N_{nl} y $c_{n1;l}^{soc}$ son las calculadas imponiendo:

$$\langle R'_{nl}{}^{\mu,soc} | R'_{nl}{}^{\mu,soc} \rangle = 1 \quad (3.47)$$

y

$$\langle R'_{nl}{}^{\mu,soc} | V_{SO,nl}^{\mu} | R'_{nl}{}^{\mu,soc} \rangle = \langle R_{nl}^{\mu,num} | V_{SO,nl}^{\mu} | R_{nl}^{\mu,num} \rangle \quad (3.48)$$

Este conjunto de base corregida es usada en cálculos moleculares de manera idéntica a la base original.

Hamiltoniano espín órbita con desplazamientos de estados independientes del espín

Uno de los problemas más importantes de los cálculos relativistas espín órbita *ab initio*, se presenta cuando los efectos del acoplamiento espín órbita y los efectos de correlación electrónica son igualmente importantes. En estos casos, los cálculos de interacción de configuraciones espín órbita (SO-CI) son mucho más difíciles de tratar que los cálculos CI con un Hamiltoniano independiente del espín. Además, el tamaño de las matrices SO-CI crece mucho más rápidamente con el número de funciones de base que en el caso de las matrices CI independientes del espín. Teniendo esto en cuenta, se han explorado varios procedimientos para desacoplar, de manera eficiente,

los efectos del acoplamiento espín órbita y de la correlación electrónica[73, 74, 75, 76, 77]. La técnica de desplazamientos de estados independientes del espín (*spin-free-state-shifted*, *sfss*), introducida en nuestro grupo[77], ha demostrado ser una forma eficiente y sencilla de desacoplar la correlación electrónica y los efectos del acoplamiento espín órbita, y está especialmente indicada en cálculos SO-CI en una base de determinantes o funciones del grupo doble adaptadas a la simetría. Su aplicación al espectro de la tercera serie de elementos de transición demostró que dichos efectos pueden ser desacoplados de manera segura en su gran parte[78, 79], lo cual ha sido también confirmado para los elementos f [69, 71, 72, 80, 27]

La idea de la técnica de desplazamientos independientes del espín (*sfss*), surge del hecho de que los desdoblamiento espín órbita en átomos y en moléculas están gobernados por dos factores: por un lado el tamaño de los acoplamientos espín órbita entre los estados independientes del espín, $\Phi(iSM_S\Gamma_\gamma)^1$, de un sistema dado; y por otro las diferencias de energías entre ellos. Sin embargo, la calidad en la descripción de las funciones de onda requeridas para los cálculos de estos dos factores, es diferente. Para el cálculo de los acoplamientos espín órbita, un espacio de CI relativamente pequeño, P , es normalmente suficiente, ya que las interacciones espín órbita pueden ser representadas, con una buena aproximación, por términos monoelectrónicos[81], por lo tanto, la mayor contribución a los elementos de matriz espín órbita proviene de las simples excitaciones. Por otro lado, una buena descripción del espectro electrónico independiente del espín, requiere una descripción precisa de los efectos de correlación electrónica, y por lo tanto, de un espacio CI mucho mayor, G . Llamemos $\Phi^G(iSM_S\Gamma_\gamma)$ a las funciones de onda CI calculadas en el espacio CI grande, G , y $E^G(iST)$ a sus correspondientes autovalores, mientras que a las funciones de onda del espacio CI pequeño, P , las denotaremos como $\Phi^P(iSM_S\Gamma_\gamma)$, y a sus autovalores $E^P(iST)$. Bajo estas circunstancias, sería razonable usar el espacio pequeño, P , para calcular los acoplamientos espín órbita, y el espacio CI grande, G , para calcular las diferencias de energía independientes del espín. En cálculos SO-CI esto puede llevarse a cabo de una manera sencilla, usando el espacio CI pequeño, P , y el Hamiltoniano de desplazamientos independientes del espín (*sfss*), el cual se define a partir de un Hamiltoniano espín órbita usual, por ejemplo el Hamiltoniano $\hat{H}^{WB-AIMP}$, de la siguiente manera:

$$\hat{H}_{sfss}^{WB-AIMP} = \hat{H}^{WB-AIMP} + \hat{V}_{sfss}^{SF} \quad (3.49)$$

donde el operador $\hat{H}^{WB-AIMP}$ es el descrito en la Sección 3.2.3, y \hat{V}_{sfss}^{SF} es el operador de desplazamiento de estados independientes del espín, (*sfss*):

$$\hat{V}_{sfss}^{SF} = \sum_{iSM_S\Gamma_\gamma} \delta(iST) | \Phi^P(iSM_S\Gamma_\gamma) \rangle \langle \Phi^P(iSM_S\Gamma_\gamma) | \quad (3.50)$$

¹En esta notación, i es un número ordinal, S y M_S son los números cuánticos de espín, Γ y γ son la representación irreducible y la subespecie del grupo puntual espacial, respectivamente.

siendo $\delta(iST)$ las constantes de desplazamiento definidas como:

$$\delta(iST) = [E^G(iST) - E^G(G.S.)] - [E^P(iST) - E^P(G.S.)] \quad (3.51)$$

$E^G(G.S.)$ y $E^P(G.S.)$ son las energías CI independientes del espín para un estado determinado, normalmente el estado fundamental, correspondientes a los espacios CI grande, G , y pequeño, P . El uso del operador de desplazamientos independientes del espín, Ecuación (3.50), requiere conocer las energías del espacio CI grande, $\{E^G(iST)\}$ y $E^G(G.S.)$, con una calidad muy alta, pudiendo obtenerse mediante métodos independientes del espín. Estos métodos pueden manejar espacios CI mucho más grandes que los métodos SO-CI, ya que aprovechan la simetría de espín, lo que facilita la realización de los cálculos. En cualquier caso, si es posible el desacoplamiento de la correlación electrónica y de los efectos del acoplamiento espín órbita, el cuello de botella de los cálculos *sfss* SO-CI se dará en la etapa de nivel independiente del espín.

De manera alternativa, el espectro $\{E^G(iST)\}$ puede ser obtenido mediante datos experimentales, de los cuales se hayan extraído los efectos espín órbita, lo cual es posible para sistemas atómicos. Esto permite la realización de cálculos atómicos espín órbita libres de deficiencias originadas por una calidad insuficiente en el tratamiento de los efectos de correlación, haciendoles muy útiles para la comprobación de los operadores de espín órbita.

La suma en la Ecuación (3.50), en la práctica debe truncarse, por lo que el número de estados independientes de espín incluidos, dependerá del problema concreto bajo estudio. Es lógico pensar que deberían incluirse todos los estados de interés, y aquellos que estén cercanos en energía, dentro de un margen elegido. Pero además de esto, es conveniente seguir un criterio de completitud. En este sentido, es importante llamar la atención de que las funciones SO-CI en el espacio pequeño, P , pueden ser expresadas como una suma de las funciones independientes de espín, $\Phi^P(iSM_S\Gamma_\gamma)$, calculadas en el mismo espacio P e incluidas en el operador de desplazamientos de estados independientes del espín, más un residuo. La norma de dicho residuo sirve para estimar si se ha elegido un número apropiado de estados independientes de espín o no.

3.3. Método AIMP de embedded cluster

Las ventajas que el método AIMP ofrece en cálculos con potenciales efectivos de *core* (Sección 3.2) se pueden extender a problemas de estado sólido, aunque en un principio parezcan de naturaleza muy diferente.

Las propiedades locales de impurezas en cristales, son atribuidas a la estructura electrónica del cluster de átomos o iones, bajo el efecto secundario de la red en la que está inmerso, lo cual se corresponde con el concepto de determinar propiedades de valencia por la estructura electrónica de valencia molecular bajo el efecto del *core* congelado usado en cálculos de potenciales efectivos de *core*. Por tanto, es posible una

estrategia común para producir tanto potenciales efectivos de *core* como potenciales de red (*embedding*). De hecho, se pueden obtener y almacenar potenciales de red para las distintas familias de redes cristalinas y superficies, pudiendo ser extraídos los datos de librerías existentes para usarlos en cálculos de embedded cluster para diferentes defectos puntuales y reacciones de superficie[82, 83].

El paralelismo entre el AIMP de *core* y de embedding proporciona ventajas prácticas, por ejemplo, el hecho de que los operadores monoelectrónicos que representan el efecto de un *core* atómico sean idénticos a los que representan un ion externo, hace posible que el mismo código molecular pueda ser usado tanto por cálculos con potenciales efectivos de *core* como por cálculos de *embedded cluster*. Además, una vez que los datos de input del potencial de red están incluidos en el paquete molecular, es posible olvidarse del entorno y realizar cálculos del *cluster* siguiendo las rutas estándar de los métodos de química cuántica *ab initio* en fase gas[83].

3.3.1. Teoría de Funciones de Grupo

La estrategia seguida por el método AIMP, tanto para representar efectos de *core* como para efectos de red, resulta mucho más clara en el contexto de la *Teoría de Funciones de Grupo*, (GFT), propuesta por McWeeny[43, 44]. Esta teoría fue diseñada en el contexto de interacciones intermoleculares, para permitir el cálculo de la estructura electrónica de sistemas muy grandes, los cuales pueden dividirse en grupos electrónicos débilmente interaccionantes. La función de onda más simple propuesta para el sistema completo, Ψ_k , es un producto antisimétrico generalizado, el cual define claramente los límites y capacidades de la teoría:

$$\Psi_k = M_k \hat{A}[\Phi_r^R \Phi_s^S \dots] \quad (k = Rr, Ss, \dots). \quad (3.52)$$

Es posible dividir el sistema en grupos electrónicos R, S, \dots , cuyos estados electrónicos r, s, \dots , vienen representados por las *funciones de grupo* antisimétricas $\Phi_r^R, \Phi_s^S, \dots$ de N_R, N_S, \dots , electrones respectivamente. Donde el antisimetrizador \hat{A} asegura que la función de onda total es antisimétrica con respecto al intercambio de electrones entre los grupos, y M_k es un factor de normalización.

Cada función de grupo puede ser una expansión multiconfiguracional, por lo que es posible incluir correlación electrónica local dentro de un mismo grupo. La transferencia electrónica entre grupos no está permitida, es decir, el número de electrones en cada grupo, (N_R, N_S, \dots) es una constante, por lo tanto la correlación electrónica entre grupos queda descartada y debe ser despreciable, de ahí el término de *interacción débil* entre grupos. Este hecho ha de tenerse en cuenta a la hora de definir la división en grupos del sistema total, Ψ_k en la Ecuación (3.52).

La función de onda total Ψ_k en la Ecuación (3.52), queda reducida a una función de onda de Hartree-Fock si todas las funciones de grupo, Φ_r^R, \dots , se eligen como determinantes de Slater. El hecho de que todas las funciones de grupo puedan elegirse

como funciones multiconfiguracionales, da una idea de la eficiencia de la GFT para tener en cuenta la correlación dinámica, pero dicha elección de las funciones de grupo puede hacerse de manera local para cada tipo de grupo electrónico. Esta propiedad es muy útil en los métodos de valencia y de *embedded cluster* que nos interesan.

Si las funciones de grupo cumplen las condiciones de fuerte ortogonalidad[43, 44, 84]:

$$\int \Phi_r^R(x_1, x_i, x_j, \dots)^* \Phi_s^S(x_1, x_k, x_l, \dots) dx_1 = 0 \quad (R \neq S), \quad (3.53)$$

lo cual se consigue si están construidas por conjuntos de espinorbitales diferentes y ortogonales, la energía total asociada a la función de onda total se divide convenientemente como:

$$E = \sum_R H^R(rr) + \sum_{R < S} [J^{RS}(rr, ss) - K^{RS}(rr, ss)] \quad (3.54)$$

donde los términos de la Ecuación (3.55) representan la energía del grupo electrónico R bajo las interacciones del resto de grupos electrónicos:

$$E_{eff}^R = H^R(rr) + \sum_{S(\neq R)} [J^{RS}(rr, ss) - K^{RS}(rr, ss)] \quad (3.55)$$

donde $H^R(rr)$ es formalmente idéntica a la energía electrónica del estado electrónico r del grupo R aislado, y E_{eff}^R es la definición de la GFT de la energía del grupo R embebido.

Para calcular la función de grupo embebida Φ_r^R y su energía, Ecuación (3.55), únicamente es necesario usar el Hamiltoniano monoeléctrico usual, $\hat{h}^R = \sum_{i=1}^{N_R} \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\mu}|} \right\}$, modificándolo de manera que incluya las interacciones con el resto de los grupos electrónicos S :

$$\hat{h}_{eff}^R = \sum_{i=1}^{N_R} \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\mu}|} + \sum_{S(\neq R)} [\hat{J}^S(i) - \hat{K}^S(i, i')] \right\} \quad (3.56)$$

donde los operadores $\hat{J}^S(i)$ y $\hat{K}^S(i, i')$ son los operadores de Coulomb e Intercambio de un electrón en el campo efectivo creado por los electrones del grupo S [43, 44], por lo tanto son *operadores de embedding*, donde la suma en μ recorre todos los núcleos del sistema completo.

A partir de este punto, la GFT continúa como un formalismo de *building-blocks*, el cual conduce a un cálculo variacional autoconsistente de Ψ_k , resolviendo el problema variacional de cada uno de los grupos por separado. De manera alternativa, esta teoría también permite continuar por una ruta mucho más sencilla, que está especialmente indicada para sistemas grandes que presenten propiedades locales, es decir, propiedades que puedan atribuirse a un grupo electrónico *relevante*, por ejemplo el grupo R , las

cuales se ven afectadas únicamente de manera secundaria por el resto de los grupos electrónicos del sistema, el resto de grupos S . En estos casos, el esfuerzo computacional puede concentrarse en el cálculo de la estructura electrónica del grupo R particular, mediante la *aproximación del grupo S -congelado*: La función de grupo Φ_r^R puede ser descrita multiconfiguracionalmente, mientras que para los grupos S se utilizan simples descripciones monodeterminantales congeladas. El cálculo de la energía efectiva en la Ecuación (3.55) mediante esta aproximación, da lugar a una buena descripción de las propiedades locales dependientes de R , siempre y cuando la polarizabilidad de S sea despreciable. Éste es el caso de algunos defectos puntuales en sólidos, y de propiedades de valencia en la molécula.

En cálculos de sólo valencia, Φ_r^R es la función de onda molecular y Φ_s^S son las funciones de onda atómicas de *core* de capa cerrada. En los cálculos de *embedded cluster*, Φ_r^R está asociada con los estados electrónicos del defecto puntual, mientras que los iones de alrededor del cristal (normalmente más allá de los primeros vecinos), están representados por las funciones de onda de capa cerrada congelada Φ_s^S , lo cual da lugar a importantes ahorros en las expansiones de Combinaciones Lineales de Orbitales Atómicos (LCAO) en el sólido.

3.3.2. La Aproximación AIMP: representación de operadores de red (*embedding*)

En la formulación de la Teoría de Funciones de Grupo (GFT), (Apartado 3.3.1), para el modelo de defectos embebidos en la red (*embedded cluster*), el defecto es el grupo electrónico R , y los potenciales de red son, además de algunas de las atracciones nucleares en el sumatorio sobre μ en la Ecuación (3.56), los operadores $[\hat{J}^S(i) - \hat{K}^S(i, i')]$ contruidos con las funciones de *embedding* Φ_s^S . A continuación vamos a describir cómo este modelo da lugar al método de Potenciales Modelo *Ab Initio* de *Embedding*[50, 85].

Primero, se sustituyen los operadores de *embedding* de la GFT en la Ecuación (3.56) por representaciones AIMP de ellos, siguiendo las expansiones no paramétricas aplicadas a los operadores relativistas y no relativistas de *core* descritos en las Secciones 3.2.1 y 3.2.3. Después, se aplica el tratamiento variacional restringido de Huzinaga[45, 46], para evitar el colapso variacional de la función de grupo R sobre los grupos de *embedding* S .

Comenzamos reagrupando las contribuciones de un grupo de *embedding*, S , en la Ecuación (3.56), de tal manera que las interacciones de corto y largo alcance estén separadas, lo cual es algo conveniente en aplicaciones de estado sólido. Para ello es muy útil asociar un determinado conjunto de núcleos con el grupo electrónico S , lo cual no era un requerimiento en la GFT. Esta asociación se realiza de manera arbitraria

basándose en el conocimiento del sistema considerado.

$$\begin{aligned}\hat{V}^S &= - \sum_{\nu \in S} \frac{Z_\nu}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\nu|} + \hat{J}^S(i) - \hat{K}^S(i, i') \\ &= V_{lr-Coul}^S(i) + V_{sr-Coul}^S(i) + \hat{V}_{exch}^S(i, i'),\end{aligned}\quad (3.57)$$

$$V_{lr-Coul}^S(i) = - \sum_{\nu \in S} \frac{Z_\nu - N_\nu}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\nu|}, \quad (3.58)$$

$$V_{sr-Coul}^S(i) = - \sum_{\nu \in S} \frac{N_\nu}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\nu|} + \hat{J}^S(i), \quad (3.59)$$

$$\hat{V}_{exch}^S(i, i') = -\hat{K}^S(i, i'). \quad (3.60)$$

Los potenciales electrostáticos, incluyendo las atracciones nucleares del conjunto de núcleos arbitrariamente asociados con el grupo electrónico S , son agrupados en un potencial de Coulomb de largo alcance, Ecuación (3.58), y un potencial de Coulomb de corto alcance, Ecuación (3.59). Este comportamiento de corto y largo alcance puede ser usado de manera segura con la elección adecuada del valor arbitrario de N_ν en las ecuaciones (3.58) y (3.59), la cual corresponde normalmente al número de electrones asignados al núcleo ν del grupo S . La representación AIMP de estos operadores es la siguiente:

Representación del operador de Coulomb de largo alcance

En la mayoría de las aplicaciones, S está asociado a un ion externo, y el potencial de Coulomb de largo alcance, Ecuación (3.58) es el correspondiente potencial de carga puntual, el cual puede calcularse de forma rigurosa.

Representación del operador de Coulomb de corto alcance

Representa las desviaciones con respecto a la aproximación de cargas puntuales. Si el grupo S es un grupo atómico, se utiliza la siguiente representación local[50]:

$$V_{sr-Coul}^S(i) \longrightarrow V_{sr-Coul}^{S,MP} = \frac{1}{r_i} \sum_k C_k^S \exp(-\alpha_k^S r_i^2), \quad (3.61)$$

donde los parámetros $\{C_k^S, \alpha_k^S\}$ se determinan por ajuste de mínimos cuadrados con el operador de corto alcance genuino, Ecuación (3.59), evaluado con la función de grupo S .

En el caso de grupos S poliatómicos, el operador de corto alcance es expandido junto con el potencial de Intercambio como[85, 86, 87, 88]

$$V_{sr-Coul}^S(i) \longrightarrow V_{sr-Coul}^{S,MP} = \hat{\Omega}^S V_{sr-Coul}^S \hat{\Omega}^S \quad (3.62)$$

Representación del operador de Intercambio

El potencial no local de Intercambio, Ecuación (3.60), se sustituye por su representación espectral en el conjunto de funciones primitivas usado para describir la función de grupo S , ecuaciones (3.17) y (3.18):

$$\hat{V}_{exch}^S(i, i') \longrightarrow \hat{V}_{exch}^{S, MP} = \hat{\Omega}^S \hat{V}_{exch}^S \hat{\Omega}^S. \quad (3.63)$$

donde $\hat{\Omega}^S$ es el operador de proyección en el espacio definido por el conjunto de funciones Gaussianas primitivas del grupo S , $\{|\chi_i^S\rangle\}$, con métrica \underline{S}^S definida por $S_{ij}^S = \langle \chi_i^S | \chi_j^S \rangle$ y $\hat{\Omega}^S \equiv \sum_p \sum_q |\chi_p^S\rangle (\underline{S}^{S-1})_{pq} \langle \chi_q^S |$.

Por tanto, la única información necesaria para obtener la representación AIMP del operador \hat{V}^S de la teoría GFT, es la función de onda del grupo S , Φ_s^S . No obstante, para obtener la función de onda de *embedding*, Φ_s^S , y la función de onda del *cluster*, Φ_r^R , es necesario considerar el tratamiento variacional restringido de Huzinaga en el formalismo GFT[45, 46].

Operadores de Proyección

Si la función de onda del grupo de *embedding* Φ_s^S , se escoge como el estado fundamental del ion externo, y se representa por una función de onda monoconfiguracional, la adición al operador de *embedding* del siguiente operador de proyección, construido con las energías orbitales ocupadas y las funciones del grupo S , ε_c^S y ψ_c^S , respectivamente:

$$\hat{P}^S = \sum_{c \in S} (-2\varepsilon_c^S) |\psi_c^S\rangle \langle \psi_c^S|, \quad (3.64)$$

actúa evitando el colapso variacional en Φ^S , através de una barrera de repulsión efectiva a la ocupación de los orbitales del grupo S .

Aplicando las anteriores representaciones de los operadores, la contribución del potencial de red AIMP, $\hat{V}_{\xi-ion}^{emb-AIMP}(i)$, para cada ion es:

$$\begin{aligned} \hat{V}_{\xi-ion}^{emb-AIMP}(i) &= -\frac{Q_\xi}{r_{\xi i}} + \frac{1}{r_{\xi i}} \sum_k C_k^\xi \exp(-\alpha_k^\xi r_{\xi i}^2) \\ &+ \sum_j \sum_k |\chi_j^\xi\rangle A_{j,k}^\xi \langle \chi_j^\xi| \\ &+ \sum_{c \in \xi-ion} D_c^\xi |\phi_c^\xi\rangle \langle \phi_c^\xi| \end{aligned} \quad (3.65)$$

donde el término $-Q_\xi/r_{\xi i}$ representa el potencial de Coulomb de largo alcance (potencial de *Madelung*), creado por una carga puntual Q_ξ . Los siguientes dos términos de este potencial modelo son, respectivamente, una aproximación al potencial de Coulomb

de corto alcance, representando la corrección del modelo de carga puntual, ya que tiene en cuenta la distribución espacial de la densidad de carga del ion, y la aproximación al operador de intercambio, el cual se deriva del hecho de que el producto generalizado de funciones de onda debe cumplir los principios de antisimetría con respecto al intercambio de electrones entre el *cluster* y los iones de la red. Por último, aparece el operador de proyección, que previene que las funciones de onda del *cluster* colapsen en este ion ξ .

Para aclarar el procedimiento seguido en la producción de los potenciales modelo de red de la Ecuación (3.65), vamos a tomar como ejemplo el cristal dopado $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ln}^{3+}$.

3.3.3. Obtención de potenciales de red (*embedding*) para la elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$

Siguiendo el procedimiento que hemos descrito anteriormente, la primera decisión a tomar es la división de la estructura electrónica de $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ln}^{3+}$ en grupos electrónicos, Ecuación (3.52). Esta decisión a de ser guiada por la información experimental disponible sobre las propiedades locales de este material.

La estructura de la elpasolita se muestra, parcialmente, en la Figura (3.1). Las impurezas, los iones lantánidos (de color rosa en la Figura (3.1)), se sitúan en posiciones octaédricas sustituyendo a iones Y^{3+} (rojo), rodeadas por una primera esfera de coordinación de seis iones Cl^- (verde), cuyas posiciones se ven directamente afectadas por la sustitución, y en una segunda esfera, los iones Na^+ (naranja) como segundos vecinos.

Teniendo en cuenta esta información, la espectroscopia de la impureza y la estructura de los defectos puntuales, pueden considerarse propiedades locales, las cuales dependerán esencialmente de la estructura electrónica del defecto $R \equiv (\text{LnCl}_6)^{3-}$, y de forma secundaria, de las interacciones con el cristal más allá de los primeros vecinos: $S \equiv \{\text{Cs}^+, \text{Na}^+, \text{Y}^{3+}, \text{Cl}^-\}$. La función de grupo del defecto debe ser estudiada al nivel metodológico más elevado posible, de manera que la correlación no dinámica y dinámica necesarias, las cuales afectan al enlace y la espectroscopia de los defectos puntuales, estén incluidas en los cálculos de las superficies de energía potencial del estado fundamental y de los estados excitados, y las energías de transición electrónicas. Los grupos S de *embedding*, que están distribuidos fuera del *cluster*, de acuerdo con la estructura del cristal perfecto, pueden ser representados por funciones de onda mono-configuracionales de capa cerrada, las cuales pueden permanecer congeladas durante el cálculo variacional de las funciones del *cluster* y sus energías.

Una vez decidida la división de grupos, la obtención de los operadores de *embedding* de la Ecuación (3.65), requiere el cálculo de las funciones de grupo de *embedding* Φ_s^S . Para esto se realizan cálculos autoconsistentes de iones embebidos en la

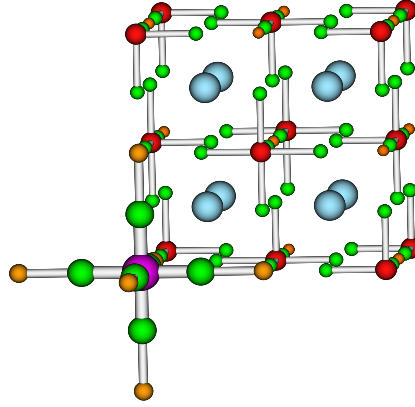


Figura 3.1: Celda unidad de la elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ dopada con impurezas de iones lantánidos. Se incluyen los primeros y segundos vecinos de la impureza en las direcciones de enlace.

red (cálculos *self-consistent-embedded-ions*, *SCEI*)[30]. En primer lugar se toma una representación inicial de la red y se realizan cálculos para cada ion embebido en ella: $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Cs}^+$ (con $R=\text{Cs}^+$), $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Na}^+$ (con $R=\text{Na}^+$), $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Y}^{3+}$ (con $R=\text{Y}^{3+}$) y $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Cl}^-$ (con $R=\text{Cl}^-$). Dicha representación inicial puede ser, o bien un modelo de cargas puntuales, o bien AIMP's generados para otro cristal. A continuación, se realiza un procedimiento iterativo en el cual la función de onda del estado fundamental y la energía de cada uno de los iones son calculadas a nivel Hartree-Fock, usando los operadores efectivos de *embedding* AIMP de la Ecuación (3.65). Una vez que las funciones Φ_s^S , donde s representa el estado fundamental y S los grupos Cs^+ , Na^+ , Y^{3+} y Cl^- , están disponibles, la representación AIMP de los operadores de *embedding* se obtiene automáticamente mediante las Ecuaciones (3.58), (3.61), (3.63) y (3.64). Estos cálculos se realizan iterativamente hasta conseguir convergencia autoconsistente en las funciones de grupo y en las energías.

La suma sobre las funciones de grupo externas S en la Ecuación (3.65) es infinita en el cristal, y por tanto ha de ser truncada. En este punto, es importante darse cuenta de que el único término de largo alcance en los operadores de *embedding* es $\sum_{S(\neq R)} V_{lr-Coul}^S$. Usualmente se incluyen todos los términos del operador de AIMP en todos los iones que rodean al *cluster* hasta una distancia suficientemente alta. A partir de aquí, es posible seguir dos procedimientos diferentes para continuar sumando las contribuciones de largo alcance de Coulomb (un potencial de cargas puntuales, el potencial de *Madelung*). Una posibilidad es incluir todos los iones hasta una distan-

cia suficientemente grande[50]. Para que la superficie de energía potencial del *cluster* embebido no oscile al añadir capas de iones externos, el cristal completo que es representado de esta forma y centrado arbitrariamente en el defecto, debe preservar la forma de celda unitaria, la distancia desde el centro hasta los iones frontera debe ser grande, y deben ser asignadas cargas fraccionarias a los iones frontera siguiendo el método de Evjen[89]. El factor importante de este procedimiento es que la truncación de la suma de *Madelung* no distorsione las superficies de potencial del *cluster* embebido. Otra posibilidad es integrar el potencial de *Madelung* directamente[90], lo cual significa que únicamente es truncada la suma de potenciales de corto alcance ($V_{sr-Coul}^{S,MP}$, $\hat{V}_{exch}^{S,MP}$, y \hat{P}^S). Los resultados de ambos procedimientos son, en general, idénticos.

Es evidente que la división del cristal asumida en el método de *embedded cluster* AIMP, crea una *frontera* entre las funciones de grupo del *cluster* y las funciones de grupo de *embedding*, lo cual requiere un análisis desde el punto de vista metodológico. Siguiendo con el ejemplo del cristal dopado $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ln}^{3+}$, la división está asociada a la suposición de que los efectos de correlación entre los electrones del defecto (LnCl_6) $^{3-}$ y los electrones del siguiente grupo, tomemos como ejemplo el grupo Cs^+ , pueden ser despreciados en el cálculo de las propiedades locales del *cluster*. Pero es importante hacer énfasis en qué interacciones no son excluidas del cálculo, Ecuación (3.65): (i) interacciones de Coulomb de corto alcance entre el *cluster* (LnCl_6) $^{3-}$ y las funciones de grupo Cs^+ , $V_{sr-Coul}^{\text{Cs}^+,MP}$, (ii) las interacciones de intercambio, $V_{exch}^{\text{Cs}^+,MP}$, asociadas a la presencia del antisimetrizador intergrupar, el cual tiene en cuenta la indistinguibilidad de los electrones, y (iii) las interacciones de fuerte ortogonalidad (o independencia lineal), \hat{P}^{Cs^+} , las cuales no permiten la ocupación de los espinorbitales de Cs^+ en el espacio de configuración del *cluster* (LnCl_6) $^{3-}$, también asociadas al principio de antisimetría.

El cumplimiento de estos requerimientos metodológicos da lugar a algunas de las ventajas del método de *embedding* AIMP. De hecho, algunas de las distorsiones típicas del cálculo de propiedades de *cluster*, las cuales han sido asociadas al tamaño finito del *cluster* o a los efectos de frontera, no ocurren en el contexto del método de *embedding* de AIMP. Además, el hecho de que el *cluster* termine por cationes o aniones, no produce ninguna limitación al método, incluso es capaz de modelizar defectos cargados ($\text{KMgF}_3:\text{Cr}^{3+}$) y no sólo defectos neutros, como el ejemplo aquí usado ($\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ln}^{3+}$). En todos los casos, el método presenta una rápida convergencia con el tamaño del *cluster*, haciendo innecesarios los típicos estudios de convergencia de las propiedades del *cluster* frente al tamaño del mismo, que normalmente han de llevarse a cabo cuando se descarta el uso de potenciales de *embedding* (*clusters desnudos*), cuando se usan potenciales clásicos (*Madelung*), o cuando son sustituidos por átomos saturadores.

Los potenciales de *embedding* usados para describir las interacciones entre el *cluster* (LnCl_6) $^{3-}$ y su entorno cristalino $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ fueron obtenidos por Abdalla *et al.* [91]. En dicho trabajo se obtuvieron los potenciales de *embedding* para los iones Cs^+ , Na^+ , Y^{3+} y Cl^- , los cuales fueron localizados en las posiciones experimentales

$[\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6(\text{O}_h^5 - F_{m3m})]$: $a_0 = 10,73967 \text{ \AA}$, $\chi_{\text{Cl}} = 0,24393$ [92]. El potencial está formado por 482 AIMP's representando a los iones Cs^+ , Na^+ , Y^{3+} y Cl^- , y por 2696 cargas puntuales para la descripción del potencial de largo alcance de *Madelung*, todos ellos situados en las posiciones experimentales.

Funciones de segundo vecino

Como ya hemos comentado, la impureza, Ln^{3+} , se sitúa en posiciones octaédricas substituyendo a iones Y^{3+} , y está rodeada por una primera esfera de coordinación de seis iones Cl^- . Hemos tomado como *cluster* objeto de estudio a la impureza y dicha primera esfera de coordinación, pero si nos fijamos en la Figura (3.1), vemos que en las direcciones (100), es decir, en las direcciones del enlace Ln-Cl , se encuentran los iones Na^+ como segundos vecinos. La existencia de estos segundos vecinos puede provocar un cierto solapamiento entre ellos y los ligandos, los cloros en este caso, por ejemplo en una vibración totalmente simétrica, en la que los Cl^- se acercan a las posiciones de los Na^+ .

La condición del principio variacional restringido de Huzinaga impone que las funciones de onda del *cluster* han de ser ortogonales a las funciones de onda del cristal (condición de *ortogonalidad fuerte*). En la práctica, esta ortogonalidad no siempre se cumple, por lo que es necesario incluir el operador de proyección (Ecuación (3.64)), el cual evita el colapso de la densidad electrónica del *cluster* sobre el entorno.

Los orbitales moleculares del *cluster* usados para construir las funciones de onda, mono o multiconfiguracionales, están expresados en términos de combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO), confinadas a los átomos que forman dicho *cluster*. Esta aproximación se basa en la suposición física de que los estados electrónicos responsables de las propiedades locales, están bien localizadas dentro del volumen del *cluster*. Sin embargo, los problemas de deslocalización han sido reconocidos como una de las fuentes de error en la aproximación de *cluster*, conocida como *efectos artificiales del tamaño del cluster finito*. De hecho, aún cuando las propiedades de los defectos a estudiar estén bien localizadas, es necesario incluir un cierto grado de deslocalización para que se de la ortogonalidad entre los orbitales pertenecientes al grupo de funciones del *cluster*, y los orbitales de los demás grupos electrónicos del entorno. Esto puede hacer necesario el uso de expansiones LCAO no tan locales, donde se incluyan en las bases componentes localizados en posiciones de la red, facilitando así el cumplimiento de las condiciones de ortogonalidad fuerte entre *cluster* y entorno. En esta línea, una mejora en la expansión LCAO es incluir en ella funciones de base que se encuentren cerca de los límites del *cluster* [93]. Estas funciones, denominadas funciones de ortogonalización, son necesarias sobre todo en casos en los que las vibraciones del *cluster* estudiadas estén dirigidas directamente hacia vecinos que se encuentran localizados en las posiciones más cercanas.

Este es el caso de nuestro sistema ejemplo, $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ln}^{3+}$, el cual será sujeto de

estudio del Apartado 7. Así incluiremos el conjunto de base $(7s7p)$ para el ion Na^+ , contraído como $(1s1p)[91]$, de forma que la ortogonalidad entre las funciones del grupo del *cluster* y las del segundo vecino quede garantizada.

Capítulo 4

Métodos Multiconfiguracionales

Con el método AIMP descrito anteriormente, Capítulo 3, vamos a poder realizar cálculos de estado sólido utilizando los métodos estándar de la química cuántica molecular usados en fase gas. Como ya hemos comentado, los sistemas a los que nos enfrentamos presentan varias exigencias de tipo metodológico, como son, entre otras, la necesidad de usar métodos que tengan en cuenta la naturaleza multiconfiguracional de la función de onda, ya que será necesaria la descripción de sistemas con numerosos estados electrónicos muy cercanos en energía, asociados a capas abiertas f^n , $f^{n-1}d^1$, etc.

En los apartados siguientes vamos a describir, brevemente, los métodos utilizados en el desarrollo de esta tesis, como son el método autoconsistente de espacio activo completo, CASSCF[94, 95, 96] para la descripción de la correlación electrónica estática, y el método de perturbaciones multiconfiguracional a segundo orden, CASPT2[97, 98] para incluir la correlación electrónica dinámica. Para ello, partimos de la ecuación fundamental de la química cuántica, la ecuación de Schrödinger [99]:

$$\hat{H}_{mol}\Phi_{mol} = E_{mol}\Phi_{mol} \quad (4.1)$$

donde el operador Hamiltoniano presenta la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{mol}(q, Q) = & - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}_i^2 - \sum_{\mu=1}^M \frac{\hbar^2}{2M} \hat{\nabla}_\mu^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\mu=1}^M \frac{eZ_\mu}{r_{i\mu}} + \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu>\mu}^M \frac{Z_\mu Z_\nu}{r_{\mu\nu}} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Aplicando la aproximación de Born-Oppenheimer[100], la cual desacopla el movimiento nuclear y el electrónico basándose en la diferencia de masa entre ellos, y asumiendo

que los electrones siguen a los núcleos de forma instantánea durante el movimiento de éstos, llegamos a la expresión del Hamiltoniano electrónico \hat{H}_{elec} , el cual describe el movimiento de N electrones sometidos al campo de M cargas nucleares:

$$\hat{H}_{elec}(q; Q) = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\mu=1}^M \frac{eZ_{\mu}}{r_{i\mu}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu>\mu}^M \frac{Z_{\mu}Z_{\nu}}{r_{\mu\nu}} \quad (4.3)$$

donde la energía de repulsión nuclear, $V_{NN} = \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu>\mu}^M \frac{Z_{\mu}Z_{\nu}}{r_{\mu\nu}}$ es una constante que a veces no se incluye en el Hamiltoniano. La solución a la ecuación de Schrödinger que involucra el Hamiltoniano electrónico,

$$\hat{H}_{elec}(q; Q)\Phi_{elec}(q; Q) = E_{elec}(Q)\Phi_{elec}(q; Q) \quad (4.4)$$

da lugar a la función de onda electrónica $\Phi_{elec}(q; Q)$, la cual describe el movimiento de los electrones y depende explícitamente de las coordenadas de éstos, y paramétricamente de las coordenadas nucleares (depende únicamente de la posición de los núcleos, no de su momento), y a la energía electrónica total, $E_{elec,tot}(Q)$ que es igual a la energía electrónica para cada configuración nuclear, $E_{elec}(Q)$ más el potencial de repulsión internuclear:

$$E_{elec,tot}(Q) = E_{elec}(Q) + \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu>\mu}^M \frac{Z_{\mu}Z_{\nu}}{r_{\mu\nu}} \quad (4.5)$$

La búsqueda y la descripción de soluciones de la ecuación de Schrödinger ha sido una de las mayores preocupaciones de la química cuántica desde el nacimiento de la mecánica cuántica. El punto de partida de los cálculos *ab initio* actuales fue el Método del Campo Autoconsistente, SCF[101, 102], propuesto por Hartree y Fock, el cual no llegó a ser operativo hasta el desarrollo del método de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO)[103, 104], en el que los orbitales moleculares se desarrollan en términos de un conjunto de base de orbitales atómicos, y la función de onda que describe el sistema de N electrones, se formula en un conjunto de base formado por determinantes de Slater, contruidos como productos antisimétricos normalizados de orbitales moleculares. Para que la solución a la ecuación de Schrödinger sea exacta, la base de orbitales atómicos ha de ser completa, y han de considerarse todos los posibles determinantes que se pueden obtener a partir de todas las posibles ocupaciones de los correspondientes orbitales moleculares. Sin embargo, por razones obvias, este tipo de cálculos no es viable, y en la práctica la base debe truncarse. Dentro de la base finita, si consideramos todas las funciones de N electrones posibles, se puede resolver la ecuación de valores propios en este espacio, dando lugar a lo que se denomina Interacción de Configuraciones completa (*full CI*, *FCI*), obteniendo las soluciones exactas para el espacio generado por la base elegida. No obstante, también es necesario limitar el espacio de funciones multielectrónicas, ya que los cálculos FCI son muy limitados.

En resumen, las limitaciones más importantes en los cálculos quimicocuánticos son estos dos tipos de truncaciones: la truncación de la base de orbitales atómicos, y la truncación del espacio de funciones multieletrónicas.

La descripción de estados electrónicos excitados, así como de sistemas con numerosos estados electrónicos muy cercanos en energía, asociados a capas abiertas f^n , $f^{n-1}d^1$, etc, requiere de varias configuraciones, por lo que el método quimicocuántico, truncado en el espacio N-electrónico, utilizado para la descripción cuantitativa de estos sistemas en los que más de una configuración son relevantes, debe contemplar la naturaleza multiconfiguracional de la estructura electrónica. Esto es posible mediante la aproximación de Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (MCSCF)[60], el cual incluye explícitamente varias configuraciones en el proceso SCF, y en el que se llevan a cabo tanto la optimización de los coeficientes de la expansión, como la optimización de los orbitales implicados en la misma. En el límite en el que sólo se incluya una configuración, el proceso MCSCF sería equivalente al método SCF desarrollado por Hartree y Fock. El mayor problema de los métodos MCSCF es la selección de las configuraciones que es necesario incluir en la función de onda, según la propiedad de interés del estudio. Una de las propuestas más popular, es el método de Campo Autoconsistente de Espacio Activo Completo, CASSCF, el cual describiremos a continuación.

En los siguientes apartados se describen las técnicas computacionales multiconfiguracionales, para lo cual primero desarrollaremos la expresión de la energía en términos de integrales mono y bielectrónicas. A continuación describiremos el método CASSCF, seguido del método CASPT2, basado en la teoría de perturbaciones multiconfiguracional, el cual describe la correlación electrónica dinámica.

4.1. Función de onda y energía multiconfiguracionales

El cálculo comienza por seleccionar la base de orbitales atómicos en la cual se desarrollan los orbitales moleculares, por lo tanto, el primer paso computacional es el cálculo de las integrales mono y bielectrónicas que serán usadas para construir las matrices de Fock, necesarias para obtener la expresión de la energía y sus derivadas con respecto a parámetros variacionales. El último paso en el proceso computacional para dar lugar a la función MCSCF, es el de la optimización multiconfiguracional.

4.1.1. Operadores y elementos de matriz

Vamos a utilizar el formalismo de la segunda cuantización para representar los operadores mecanocuánticos en el espacio generado por los determinantes de Slater. De esta manera, expresamos un operador monoelectrónico de la siguiente forma:

$$\hat{F} = \sum_i \sum_j F_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j \quad (4.6)$$

siendo \hat{a}_i^\dagger y \hat{a}_j los operadores de creación y aniquilación, respectivamente, y F_{ij} el elemento de matriz del operador en la base de espinorbitales, expresado como:

$$F_{ij} = \int \chi_i^*(\mathbf{x}) \hat{F}(\mathbf{x}) \chi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (4.7)$$

donde \mathbf{x} incluye tanto las coordenadas espaciales como las coordenadas de espín: $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, s\}$. Suponiendo que el operador \hat{F} es independiente del espín, podemos expresarlo, en términos de operadores de excitación promediados para el espín \hat{E}_{ij} , en la base de orbitales:

$$\hat{F} = \sum_i \sum_j [F_{ij} \hat{a}_{i\alpha}^\dagger \hat{a}_{j\alpha} + F_{ij} \hat{a}_{i\beta}^\dagger \hat{a}_{j\beta}] = \sum_i \sum_j F_{ij} \hat{E}_{ij} \quad (4.8)$$

donde dichos operadores de excitación se definen como:

$$\hat{E}_{ij} = \hat{a}_{i\alpha}^\dagger \hat{a}_{j\alpha} + \hat{a}_{i\beta}^\dagger \hat{a}_{j\beta} \quad (4.9)$$

Podemos expresar los elementos de matriz entre dos determinantes de Slater, $|m\rangle$ y $|n\rangle$, de la siguiente manera:

$$\langle m | \hat{F} | n \rangle = \sum_i \sum_j F_{ij} \langle m | \hat{E}_{ij} | n \rangle = \sum_i \sum_j F_{ij} D_{ij}^{mn} \quad (4.10)$$

donde $D_{ij}^{mn} = \langle m | \hat{E}_{ij} | n \rangle$ son los denominados coeficientes de acoplamiento monoeléctricos, y para determinantes de Slater presentan los valores -1, 0, 1 o 2. Si $m = n$, los elementos de la diagonal son iguales al número de ocupación del orbital i , mientras que el resto de los elementos son cero, lo cual indica una relación entre los coeficientes de acoplamiento y la matriz de densidad reducida de primer orden. Para una función de onda CI de la forma $|\Psi\rangle = \sum_m c_m |m\rangle$, la matriz de densidad reducida de primer orden se puede escribir como:

$$D_{ij} = \langle \Psi | \hat{E}_{ij} | \Psi \rangle = \sum_m \sum_n c_m^* c_n D_{ij}^{mn} \quad (4.11)$$

Los operadores bielectrónicos pueden ser representados, en general, en la base de operadores:

$$\hat{G} = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l g_{ijkl} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_j \quad (4.12)$$

donde

$$g_{ijkl} = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_k^*(\mathbf{x}_2) \hat{G}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_1) \chi_l(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (4.13)$$

El operador bielectrónico que se nos interesa es el operador, independiente del espín, de repulsión interelectrónica $1/r_{12}$, el cual, tras una serie de manipulaciones, se puede expresar como:

$$\hat{G} = \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} (\hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il}) \quad (4.14)$$

donde la suma recorre orbitales moleculares y la integral se define como:

$$g_{ijkl} = \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_j(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k^*(\mathbf{r}_2) \varphi_l(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2 \quad (4.15)$$

Los elementos de matriz entre determinantes de Slater para este operador bielectrónico son:

$$\langle m | \hat{G} | n \rangle = \sum_{i,j,k,l} G_{ijkl} P_{ijkl}^{mn} \quad (4.16)$$

donde los coeficientes de acoplamiento bielectrónicos, P_{ijkl}^{mn} , se definen como:

$$P_{ijkl}^{mn} = \frac{1}{2} \langle m | (\hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il}) | n \rangle \quad (4.17)$$

Para la función de onda de la forma $|\Psi\rangle = \sum_m c_m |m\rangle$, podemos escribir la matriz de densidad reducida de segundo orden como:

$$P_{ijkl} = \sum_{m,n} c_m^* c_n P_{ijkl}^{mn} \quad (4.18)$$

Utilizando las expresiones anteriores de las integrales mono y bielectrónicas, podemos expresar el Hamiltoniano, en la base de operadores construida a partir de los operadores de excitación \hat{E}_{ij} , como:

$$\hat{H} = \sum_{i,j} h_{ij} \hat{E}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} (\hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il}) \quad (4.19)$$

siendo h_{ij} las integrales monoelectrónicas, en las que se incluyen la energía cinética y los términos de atracción electrón-núcleo, y g_{ijkl} las integrales de repulsión bielectrónica definidas en la Ecuación (4.15). El valor esperado de este Hamiltoniano, para una función de onda CI es:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i,j} h_{ij} D_{ij} + \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} P_{ijkl} \quad (4.20)$$

Toda la información sobre los orbitales moleculares se encuentra en las integrales mono y bielectrónicas, mientras que las matrices de densidad \mathbf{D} y \mathbf{P} contienen la información sobre los coeficientes CI.

4.1.2. Operadores exponenciales y transformaciones orbitales

En el proceso de optimización, vamos a variar los coeficientes CI y los orbitales moleculares en la expresión (4.20), siendo dichas variaciones rotaciones en un espacio vectorial ortonormal. Por ejemplo, la variación de los orbitales moleculares originales,

φ , corresponde a una transformación unitaria, mediante la matriz unitaria \mathbf{U} , en unos orbitales nuevos φ' :

$$\varphi' = \varphi \mathbf{U} \quad (4.21)$$

Si multiplicamos esta Ecuación (4.21), por las funciones de espín α o β , obtenemos la transformación de los espinorbitales correspondientes. Al realizar esta transformación, los operadores de creación y aniquilación van a cambiar también, pudiendo ser expresados de la siguiente manera:

$$\hat{a}'_i = e^{-\hat{T}} \hat{a}_i e^{\hat{T}} \quad (4.22)$$

$$\hat{a}'_i{}^\dagger = e^{-\hat{T}} \hat{a}_i{}^\dagger e^{\hat{T}} \quad (4.23)$$

donde \hat{T} es un operador antihermítico que presenta la siguiente forma:

$$\hat{T} = \sum_{i,j} T_{ij} \hat{a}_i{}^\dagger \hat{a}_j \quad (4.24)$$

El cual, promediado para el espín, se puede expresar en términos de operadores de excitación:

$$\hat{T} = \sum_{i,j} T_{ij} \hat{E}_{ij} \quad (4.25)$$

La correspondiente matriz de representación en cualquier base es antihermítica y cumple: $\mathbf{T}^\dagger = -\mathbf{T}$. De esta manera, debido a que cualquier matriz unitaria puede expresarse como la exponencial de una matriz antihermítica, podemos identificar la matriz unitaria como: $\mathbf{U} = e^{-\mathbf{T}}$. Una vez conocidas las relaciones de transformación de los operadores de creación y aniquilación, podemos expresar un determinante de Slater arbitrario en la nueva base, en términos de determinantes en la base original. Para ello, generamos el determinante de Slater aplicando una serie de operadores de creación sobre el estado vacío $|vac\rangle$:

$$\begin{aligned} |m'\rangle &= \hat{a}_i{}^\dagger \hat{a}_j{}^\dagger \hat{a}_k{}^\dagger \dots |vac\rangle = e^{-\hat{T}} \hat{a}_i{}^\dagger e^{\hat{T}} e^{-\hat{T}} \hat{a}_j{}^\dagger e^{\hat{T}} \dots |vac\rangle \\ &= e^{-\hat{T}} \hat{a}_i{}^\dagger \hat{a}_j{}^\dagger \hat{a}_k{}^\dagger \dots |vac\rangle = e^{-\hat{T}} |m\rangle \end{aligned} \quad (4.26)$$

Esta relación es muy importante, ya que muestra que la transformación orbital en un determinante de Slater se puede llevar a cabo simplemente aplicando el operador $e^{-\hat{T}}$ sobre el determinante. Aunque hemos considerado transformaciones en los espinorbitales, en la práctica sólo transformaremos la parte espacial de estos, para lo cual construimos los espinorbitales como: $\phi = (\varphi\alpha, \varphi\beta)$. De esta manera, la matriz \mathbf{T} puede ser expresada como una colección de cuatro submatrices correspondientes a las transformaciones entre los dos bloques de espinorbitales:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \mathbf{T}_{\alpha\alpha} & \mathbf{T}_{\alpha\beta} \\ \mathbf{T}_{\beta\alpha} & \mathbf{T}_{\beta\beta} \end{pmatrix} \quad (4.27)$$

donde cada elemento T_{ij} , describe la rotación unitaria de los orbitales moleculares a través de $\mathbf{U} = e^{-\mathbf{T}}$. Sólo consideraremos orbitales moleculares reales, luego la matriz \mathbf{T} es real y antisimétrica ($T_{ij} = -T_{ji}$), con lo cual podemos reescribir (4.24) como:

$$\hat{T} = \sum_{i>j} T_{ij} (\hat{E}_{ij} - \hat{E}_{ji}) = \sum_{i>j} T_{ij} \hat{E}_{ij}^- \quad (4.28)$$

por lo cual, una rotación ortogonal orbital vendrá descrita por los operadores $\hat{E}_{ij} - \hat{E}_{ji}$.

Los parámetros variacionales para la parte CI de la función de onda, son los coeficientes C_m en la expansión de la función MCSCF, descrita como:

$$|0\rangle = \sum_m C_m |m\rangle \quad (4.29)$$

Como espacio variacional usamos el complementario al MCSCF, definiendolo como un conjunto de estados $|K\rangle$ expandidos en el mismo conjunto de base, $|m\rangle$, que el utilizado en la expansión de $|0\rangle$:

$$|K\rangle = \sum_m C_m^K |m\rangle \quad (4.30)$$

A cada estado $|K\rangle$ le corresponde un parámetro variacional que describe la contribución de dicho estado en la variación del estado $|0\rangle$ multiconfiguracional. Esta variación se puede describir como una rotación unitaria entre el estado MCSCF y el espacio complementario. El operador que realiza esta rotación se contruye de la misma forma que el construido para rotaciones orbitales. Para ello, primero definimos un operador de reemplazamiento antisimétrico:

$$\hat{S} = \sum_{K \neq 0} S_{K0} (|K\rangle \langle 0| - |0\rangle \langle K|) \quad (4.31)$$

siendo S_{K0} parámetros variacionales y $\mathbf{S}^\dagger = -\mathbf{S}$. Así, el correspondiente operador unitario es $e^{\hat{S}}$ y una transformación unitaria de la función $|0\rangle$ se obtiene como:

$$|0'\rangle = e^{\hat{S}} |0\rangle \quad (4.32)$$

Finalmente, una variación del estado multiconfiguracional MCSCF se puede escribir mediante los operadores $e^{\hat{T}}$ y $e^{\hat{S}}$:

$$|0'\rangle = e^{\hat{T}} e^{\hat{S}} |0\rangle \quad (4.33)$$

El orden de los operadores no es arbitrario ya que no conmutan, pero el resultado final es independiente del orden de aplicación, con lo cual se elige aquél que da lugar a expresiones más sencillas.

La energía se obtiene como una función de los parámetros de rotación \mathbf{T} y \mathbf{S} de la siguiente manera:

$$E(\mathbf{T}, \mathbf{S}) = \langle 0 | e^{-\hat{S}} e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} e^{\hat{S}} | 0 \rangle \quad (4.34)$$

El objetivo es encontrar \mathbf{T} y \mathbf{S} de tal manera que la energía sea estacionaria. Es decir: $\delta E/\delta T = 0$ y $\delta E/\delta S = 0$.

Existen diversos métodos para la optimización de los parámetros variacionales de la función MCSCF. El más utilizado es el método de Newton-Raphson, en el que la energía se expande como una serie de Taylor en dichos parámetros variacionales hasta segundo orden.

4.2. Método del Campo Autoconsistente de Espacio Activo Completo (CASSCF)

En los métodos SCF se utiliza un sólo determinante de Slater, donde los orbitales ocupados se determinan mediante un procedimiento de optimización. Sin embargo, en los métodos MCSCF, hay que decidir previamente la estructura preliminar de la función de onda, lo cual implica un conocimiento previo de la estructura electrónica. Este es uno de los problemas que se plantean cuando se quiere realizar un cálculo MCSCF, ya que en sistemas complejos, como pueden ser estados de transición o estados excitados, puede ser difícil establecer a priori cuáles son las configuraciones electrónicas más importantes que deben ser incluidas en la función MCSCF. Este problema puede solucionarse mediante el uso del método CASSCF[94, 96, 95], en el que se define un conjunto de orbitales activos que describen efectos de cuasidegeneración. Así, el método CASSCF es un sustituto del método Hartree-Fock, con el objetivo de generalizarlo a situaciones de cuasidegeneración (como pueden ser sistemas de capas abiertas), intentando mantener la simplicidad conceptual de la aproximación HF. Técnicamente, el modelo CASSCF es necesariamente más complejo, ya que está basado en una función de onda multiconfiguracional.

En el método CASSCF los orbitales se clasifican en tres tipos, dependiendo del papel que juegan en la construcción de la función de onda multielectrónica: orbitales inactivos, activos y secundarios o virtuales. Los orbitales inactivos y activos están ocupados en la función de onda, mientras que los orbitales secundarios o virtuales constituyen el resto del espacio orbital, fijado por el conjunto de base monoeléctronica utilizada para construir los orbitales moleculares. En todas las configuraciones que se usan en la función CASSCF, los orbitales inactivos están doblemente ocupados, y se deben escoger de tal manera que no se espere que contribuyan a los efectos de correlación. El número de electrones ocupando estos orbitales es, por tanto, el doble del número de orbitales inactivos. El resto de los electrones (llamados electrones activos) ocupan los orbitales activos. La función de onda CASSCF se forma mediante una combinación lineal de todas las configuraciones posibles que se pueden construir entre los orbitales activos y electrones activos, consistentes con la simetría espacial y la simetría de espín requerida. Por tanto, en el espacio configuracional expandido por los orbitales activos, la función CASSCF es completa. Los orbitales inactivos también se optimizan en el proceso variacional. La energía CASSCF es invariante frente a

rotaciones entre los orbitales activos, aunque no lo es la función de onda.

La simplicidad conceptual del modelo CASSCF radica en que, una vez que han sido elegidos los orbitales inactivos y activos, la función de onda está totalmente especificada. La mayor dificultad técnica del método CASSCF es el tamaño de la expansión CI, NCAS, la cual viene dada por la fórmula de Weyl:

$$N_{CAS} = \frac{2s+1}{n+1} \binom{n+1}{N/2-S} \binom{n+1}{N/2+S+1} \quad (4.35)$$

la cual expresa la dimensión de la representación irreducible del grupo unitario asociado, $U(n)$, con n orbitales activos, N_{CAS} electrones activos y un espín total S . Obviamente, N_{CAS} crece rápidamente en función del tamaño n del espacio activo, por lo que, en la práctica, este espacio debe ser limitado.

Es importante recordar que el modelo CASSCF es una extensión del método HF, mediante el cual se pretende obtener una buena aproximación a la función de onda de orden cero, cuando existen situaciones de cuasidegeneración. El método CASSCF, por tanto, no tiene en cuenta los efectos de la correlación dinámica, sino que proporciona la función de onda adecuada de partida para incluir dichos efectos. El punto clave y determinante en la obtención de resultados precisos, es la elección del espacio activo, ya que las propiedades que cumplimenta una función de onda CASSCF dependen de este espacio.

Modelo de Espacio Activo Restringido (RAS)

El modelo es una extensión del método CASSCF, en el cual se introducen ciertos espacios activos, restringiendo el número de electrones en cada subespacio. Este modelo emplea cinco subespacios orbitales en vez de tres: el espacio orbital inactivo, el espacio RAS1, el espacio RAS2, el espacio RAS3, y el espacio orbital virtual o externo. Los espacios orbitales inactivos y virtuales o externos tienen las mismas propiedades que en las funciones de onda CAS. El espacio RAS1 consiste en orbitales en los que pueden crearse un determinado número de huecos, es decir, orbitales desde los que está permitido hacer excitaciones. Normalmente estos orbitales estarían doblemente ocupados en un cálculo CAS. El espacio RAS2 tiene las mismas propiedades que el espacio activo en la función de onda CAS: están permitidas todas las ocupaciones y acoplamientos de espín posibles. Finalmente el espacio RAS3 permite ocuparse con un número determinado de electrones. Mediante el concepto RAS se pueden crear gran variedad de funciones de onda.

El modelo RAS combina las características de las funciones de onda CAS con las de funciones de onda CI más avanzadas, en las que se incluyen efectos de correlación dinámica. Por tanto es capaz de dar un tratamiento más preciso a los efectos de correlación en moléculas.

A nivel CASSCF se tiene en cuenta la correlación estática, de largo alcance, describiendo el efecto de cuasidegeneraciones entre varias configuraciones. El resto, la correlación dinámica, que refleja la interacción electrón-electrón de corto alcance se puede aproximar bien mediante métodos variacionales como *CI multirreferencial* (MR-CI), o empleando teoría de perturbaciones mediante, por ejemplo, el método CASPT2 (*Teoría de Perturbaciones a segundo orden de Espacio Activo Completo*), el cual describiremos a continuación.

4.3. Método CASPT2

Hasta ahora, hemos descrito un método para tratar sistemas en los que la función de onda está compuesta por configuraciones electrónicas que interaccionan entre sí, de manera que es necesario utilizar un método multiconfiguracional. Por tanto, el método MCSCF debe entenderse como una extensión del método HF, en casos en los que existan situaciones de cuasidegeneración entre diferentes configuraciones electrónicas. De esta manera, el siguiente paso consiste en resolver el problema de la correlación electrónica dinámica, necesario para obtener resultados precisos. El tratamiento más preciso a la hora de incluir dicha correlación, en el caso de una referencia monoconfiguracional, es la teoría de *coupled cluster*. Sin embargo, aún no ha sido posible el desarrollo de esta teoría basada en una referencia multiconfiguracional, que de lugar a resultados tan precisos como los producidos en un cálculo *coupled cluster* basado en una única configuración de referencia.

El primer tratamiento de la correlación dinámica multiconfiguracional, se llevó a cabo mediante el método CI multirreferencial (MRCI), el cual aproxima la función de onda como una expansión en todas las posibles simples y y dobles excitaciones con respecto a un conjunto de configuraciones de referencia:

$$\Psi = \sum_I (C_I \Phi_I + \sum_{i,a} C_{Iia} \Phi_{Iia} + \sum_{i,a,j,b} C_{Iiajb} \Phi_{Iiajb}) \quad (4.36)$$

donde I indica un conjunto de configuraciones de referencia Φ_I , y el resto de los términos contienen configuraciones donde uno o dos orbitales ocupados, i, j , han sido reemplazados por uno o dos orbitales virtuales, a, b . Esta aproximación da lugar a resultados precisos en moléculas pequeñas, donde el número de configuraciones de referencia es pequeño. Sin embargo, su aplicación a sistemas grandes genera problemas computacionales. Por lo tanto, en este apartado vamos a describir una aproximación basada en teoría de perturbaciones, la cual ha demostrado ser precisa en una gran gama de aplicaciones, entre ellas la espectroscopia electrónica. Se trata del método CASPT2[97, 98]. Los principios básicos de este método son simples, consiste en partir de una función de referencia CASSCF, estimando después los efectos de correlación restantes mediante teoría de perturbaciones de segundo orden.

Vamos a empezar haciendo un resumen de la teoría de perturbaciones de segundo orden. Asumimos que el Hamiltoniano puede ser dividido de alguna manera en

un término de orden cero y una perturbación cuyo peso viene determinado por un parámetro λ :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1. \quad (4.37)$$

La función de onda y la energía son expandidas de forma similar, asumiendo que el término de orden cero $|\Psi_0\rangle$ es función propia de \hat{H}_0 con valor propio E_0 :

$$\Psi = \Psi_0 + \lambda \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \dots$$

$$E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots \quad (4.38)$$

Si insertamos las Ecuaciones (4.37) y (4.38) en la ecuación de Schrödinger, reuniendo los términos del mismo orden en λ llegamos a:

$$\begin{aligned} \hat{H} |\Psi_0\rangle &= E_0 |\Psi_0\rangle, \\ (\hat{H}_0 - E_0) |\Psi_1\rangle &= (E_1 - \hat{H}_1) |\Psi_0\rangle, \\ (\hat{H}_0 - E_0) |\Psi_2\rangle &= (E_1 - \hat{H}_1) |\Psi_1\rangle + E_2 |\Psi_0\rangle \end{aligned} \quad (4.39)$$

Asumimos que las funciones de onda perturbativas son ortogonales con la función de orden cero, $\langle \Psi_0 | \Psi_i \rangle = \delta_{0i}$, lo cual da lugar a la llamada normalización intermedia de la función de onda total: $\langle \Psi | \Psi_0 \rangle = 1$. Mediante el uso de dicha normalización, obtenemos las siguientes expresiones para las energías de segundo orden:

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_0 \rangle, \\ E_1 &= \langle \Psi_0 | \hat{H}_1 | \Psi_0 \rangle, \\ E_2 &= \langle \Psi_0 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle, \end{aligned} \quad (4.40)$$

La corrección a primer orden a la función de onda viene dada por:

$$\Psi_1 = R_0(E_1 - \hat{H}_1) |\Psi_0\rangle \quad (4.41)$$

donde R_0 es la resolvente reducida:

$$R_0 = (1 - |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|)(\hat{H}_0 - E_0)^{-1} \quad (4.42)$$

Consideramos la función de onda multiconfiguracional $|\Psi_0\rangle$, generada a partir de un cálculo RASSCF, como función de orden cero en el tratamiento de perturbaciones de la correlación electrónica. El hecho de que los orbitales se hayan optimizado permite introducir simplificaciones en el proceso computacional. El espacio configuracional en el cual la función de onda se expande, puede dividirse en cuatro subespacios: V_0 es el

espacio unidimensional expandido por la función de referencia $|\Psi_0\rangle$ del estado considerado; V_k es el espacio ortogonal a $|\Psi_0\rangle$ en el subespacio restringido CI completo utilizado para generar la función CAS; V_{SD} es el espacio expandido en todas las excitaciones simples y dobles generadas desde V_0 ; y por último, $V_{TQ..}$ que es el espacio que contiene el resto de excitaciones de orden superior.

Solamente las funciones en el espacio V_{SD} interaccionan con la función de referencia, por lo que constituye el espacio de interacción de primer orden. Las funciones de dicho subespacio se pueden generar mediante la aplicación de los operadores de excitación $E_{pq}E_{rs}$ a la función $|\Psi_0\rangle$, donde los operadores de excitación se definen, dentro del formalismo de la segunda cuantización, como:

$$E_{ij} = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \hat{a}_{i\alpha}^\dagger \hat{a}_{j\alpha} + \hat{a}_{i\beta}^\dagger \hat{a}_{j\beta} \quad (4.43)$$

No obstante, no se necesitan todas esas funciones. Por ejemplo, las funciones pertenecientes a V_k se generan cuando los cuatro índices p, q, r y s se refieren a orbitales activos. Los orbitales se subdividen en: orbitales congelados, los cuales están doblemente ocupados y no se correlacionan; los orbitales inactivos (i,j,k,l...), los cuales están doblemente ocupados en $|\Psi_0\rangle$; los activos (t, u, v, x...), con cualquier número de ocupación en $|\Psi_0\rangle$; y los orbitales secundarios (a,b,c,d...) que son los no ocupados en $|\Psi_0\rangle$.

Las funciones necesarias en la expansión de la función de onda de primer orden se pueden dividir en ocho grupos, generados a partir de operadores de excitación promediados para el espín: (i) con ningún índice secundario (excitaciones internas); (ii) con un solo índice secundario (excitaciones semiinternas); y (iii) con dos índices secundarios (excitaciones externas).

Los requerimientos de simetría espacial se cumplimentan incluyendo solamente las excitaciones para las que el producto de las cuatro etiquetas de simetría contiene la representación totalmente simétrica. En el método CASPT2 los operadores de excitación $E_{pq}E_{rs}$ actúan sobre la función de referencia $|\Psi_0\rangle$:

$$|\Psi_0\rangle = \sum_I c_I |I\rangle \quad (4.44)$$

quedando los coeficientes c_I determinados por la función de orden cero.

Pasamos ahora a definir el Hamiltoniano de orden cero. Dicho Hamiltoniano se define de tal forma que en el caso límite de funciones de referencia de capa cerrada, coincida con el Hamiltoniano Møller-Plesset. Se suele expresar \hat{H}_0 mediante operadores de proyección:

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_K \hat{F} \hat{P}_K + \hat{P}_{SD} \hat{F} \hat{P}_{SD} + \hat{P}_{TQK} \hat{F} \hat{P}_{TQK} \quad (4.45)$$

donde \hat{F} es una suma de operadores unipartícula, $\hat{P}_0 = |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|$ proyecta la función de orden cero, \hat{P}_K el espacio complementario al CAS, \hat{P}_{SD} está asociado al espacio de

interacción de primer orden y \hat{P}_{TK} al resto del espacio representando excitaciones de orden superior.

Asumimos que el operador \hat{F} puede ser escrito como un operador monoelectrónico:

$$\hat{F} = \sum_{p,q} f_{pq} \hat{E}_{pq} \quad (4.46)$$

donde

$$f_{pq} = h_{pq} + \sum_{rs} D_{rs} [(pq|rs) - \frac{1}{2}(pr|qs)] \quad (4.47)$$

donde \mathbf{D} es la matriz de densidad unipartícula.

La función de onda CASSCF es invariante frente a rotaciones de orbitales inactivos, activos, y por supuesto orbitales externos. Podemos utilizar este hecho para simplificar la matriz \mathbf{f} , eligiendo los tres subconjuntos de orbitales de tal manera que la matriz sea diagonal dentro de cada subespacio. De esta manera podemos escribir el operador \hat{F} como:

$$\begin{aligned} \hat{F} = & \sum_i \varepsilon_i \hat{E}_{ii} + \sum_t \varepsilon_t \hat{E}_{tt} + \sum_a \varepsilon_a \hat{E}_{aa} \\ & + \sum_{i,t} f_{ti} [\hat{E}_{it} + \hat{E}_{ti}] + \sum_{i,a} f_{ai} [\hat{E}_{ia} + \hat{E}_{ai}] \\ & + \sum_{t,a} f_{at} [\hat{E}_{ta} + \hat{E}_{at}] \end{aligned} \quad (4.48)$$

Con la definición del Hamiltoniano de orden cero (4.45), sólo aquellas configuraciones que interactúan directamente con la función de referencia CAS han de ser incluidas en la función de onda de primer orden. Todas ellas pertenecen al espacio SD . Así podremos escribir la función de primer orden como:

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle_1 &= \sum_{p,q,r,s} C_{pqrs} |pqrs\rangle \\ |pqrs\rangle &= \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} |\Psi_0\rangle \end{aligned} \quad (4.49)$$

Todos los estados simple y doblemente excitados están incluidos en la función de onda, excepto aquellos que tengan los cuatro índices en el espacio activo (éstos pertenecen al espacio K y no interactúan con $|\Psi_0\rangle$). Las diferentes funciones que contribuyen al espacio SD no son generalmente ortogonales entre ellas ni linealmente independientes. La ecuación de primer orden para los coeficientes C_{pqrs} , por tanto, adquiere la forma más general:

$$(\mathbf{F} - E_0 \mathbf{S}) \mathbf{C} = -\mathbf{V} \quad (4.50)$$

donde \mathbf{F} es la matriz de Fock de la Ecuación (4.46) en el espacio V_{SD} , \mathbf{S} es la correspondiente matriz de solapamiento, \mathbf{C} es el vector de los coeficientes de la Ecuación (4.49), y \mathbf{V} es el vector que representa la interacción entre V_{SD} y la función de referencia.

No podemos resolver directamente la Ecuación (4.50) debido a la dependencia lineal en la base. Aun así, primero diagonalizamos la matriz \mathbf{S} y la transformamos a la correspondiente base, a la vez que eliminamos las dependencias lineales, las cuales están caracterizadas por valores nulos. La ecuación transformada es entonces diagonalizada mediante algún método iterativo. El cálculo de estas matrices ocupa una gran parte del tiempo computacional usado en los cálculos CASPT2, sobre todo si el espacio activo es grande. El método CASPT2 puede ser aplicado a cualquier problema de teoría de estructura electrónica. La gran ventaja es que es un método generalmente válido. Puede ser aplicado a cualquier tipo de estado fundamental o estado excitado, independientemente de la complejidad de la estructura electrónica. Sin embargo este Hamiltoniano presenta un error sistemático en el cálculo de propiedades, tales como las energías de enlace y de excitación, dando lugar a una ligera subestimación de dichas propiedades. Este error se debe a una descripción desequilibrada del Hamiltoniano de orden cero para una estructura electrónica de capa cerrada, en comparación con estructuras que poseen electrones desapareados. Este error sistemático es muy pequeño, pero aún así, es posible corregirlo introduciendo un parámetro de desplazamiento en el Hamiltoniano, denominado IPEA, el cual modifica la energía de los orbitales activos de modo que sea más parecida al potencial de ionización para aquellos desde donde se hacen excitaciones, y a la afinidad electrónica, para aquellos a los cuales se excita[105].

4.3.1. Método de múltiples estados MS-CASPT2

El método de múltiples estados CASPT2 (MS-CASPT2)[106, 107], constituye una extensión del método CASPT2 para el tratamiento de perturbaciones con varios estados de referencia. El método CASPT2, con una única función de referencia, presenta limitaciones para la descripción de sistemas en los que la función CASSCF no sea un estado de referencia adecuado, debido al acoplamiento entre estos estados electrónicos. Por ejemplo, en casos en los que existan dos, o más, estados electrónicos energéticamente muy próximos y la correlación afecte en gran medida su interacción, como sucede en los cruces evitados, y en situaciones en las que la interacción entre los estados de valencia y los estados Rydberg sea tratada incorrectamente en la función CASSCF.

El método MS-CASPT2 utiliza un espacio de referencia multidimensional formado por dos o más estados CASSCF. La función de onda MS-CASPT2 puede escribirse como:

$$\Psi_p = \sum_i C_{pi} |i\rangle + \Psi_p^{(1)} \quad (4.51)$$

donde $|i\rangle$ son las funciones de referencia CASSCF y $\Psi_p^{(1)}$ es la función de primer orden para el estado p .

En resumen, el método MS-CASP2 tiene en cuenta el acoplamiento de las funciones CASSCF a través de la correlación dinámica. Se construye un Hamiltoniano efectivo donde los elementos diagonales corresponden a las energías CASPT2 y los elementos fuera de la diagonal describen el acoplamiento a segundo orden en la energía de correlación dinámica de los estados de interés. De esta manera, todos los estados que pertenezcan a la misma simetría pueden ser tratados de manera simultánea, incluyendo los efectos de correlación sobre las funciones de referencia.

Capítulo 5

Métodos Relativistas

Los efectos relativistas son importantes para una gran variedad de problemas atómicos y moleculares, tanto en la química como en la física. Para los elementos ligeros los efectos relativistas en las propiedades químicas son normalmente despreciables, aunque pueden llegar a ser importantes, o incluso dominantes, en el caso de ciertas cantidades, como son las probabilidades de las transiciones prohibidas. Para los elementos más pesados, más allá de la primera serie de transición, los efectos relativistas se hacen más y más importantes en las propiedades moleculares de naturaleza más química, como son las geometrías, las barreras de reacción, las energías de enlace, etc. Los efectos relativistas no pueden, por tanto, ser despreciados, aún a nivel cualitativo, cuando se trata de elementos pesados.

El efecto relativista más común es el aumento de la masa de una partícula cuando ésta adquiere velocidades cercanas a la velocidad de la luz. Los electrones *s* son los que se encuentran más cerca del núcleo, y por lo tanto, son los que mayor energía potencial presentan, por lo que, siguiendo el teorema del virial, serán los que mayor energía cinética adquieran. Los electrones 1*s* y 2*s* de los elementos pesados presentan velocidades lo suficientemente grandes como para experimentar un aumento considerable de masa. El radio de Bohr, Ecuación (5.1), disminuye a medida que aumenta la masa, de este modo las capas *s* van a sufrir una contracción.

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{mZe^2} \quad (5.1)$$

Como consecuencia de esta contracción, las capas *d* y *f* van a sufrir una expansión relativista, debido a que la contracción de las capas internas provoca un apantallamiento más efectivo, haciendo que los orbitales atómicos *d* y *f* se desestabilicen y se expandan radialmente. Estos dos efectos, de contracción y expansión, fueron detectados por primera vez por Sommerfeld en 1916[108].

Otro efecto relativista es el acoplamiento espín órbita. En un tratamiento relativista

ni el momento angular orbital l , ni el momento angular de espín s son buenos números cuánticos, sino que hay que utilizar el vector suma $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$. Por ejemplo, un electrón p presentará dos posibles valores, $j = 1/2$ y $j = 3/2$, siendo la diferencia de energía entre ellos un efecto puramente relativista, y que puede alcanzar valores del orden del electronvoltio en los elementos más pesados.

Los efectos relativistas pueden dividirse en dos tipos: los efectos relativistas escalares o independientes del espín, y los efectos relativistas espín órbita[60]. Los efectos escalares son los responsables principalmente de la contracción o expansión de los orbitales de diferente momento angular. Las interacciones espín órbita, en los elementos más ligeros, afectan principalmente a los espectros y las vidas medias, mientras que en el caso de los elementos más pesados, dichos efectos también pueden ser sustanciales en las energías de reacción.

La importancia de los efectos relativistas ha dado lugar a un gran esfuerzo en el desarrollo de métodos computacionales *ab initio*, capaces de tratar estos efectos de forma eficiente, al mismo tiempo que las demás interacciones de igual relevancia en estos sistemas, como es la correlación electrónica. De esta forma, se han desarrollado métodos muy sofisticados de CI con todos los electrones y métodos CC de cuatro componentes basados en la ecuación de Dirac-Hartree-Fock[109, 110, 111, 112, 113], así como métodos ECP[114] y SOCI[70, 73] más sencillos, entre los que se encuentra el método WB-AIMP descrito en el Capítulo 3 y usado en la realización de los cálculos de esta tesis.

El método **Dirac-Hartree-Fock** (DHF) es el método de referencia para tratar los efectos relativistas dentro de cálculos *ab initio*. Sin embargo, este método resulta casi impracticable para el estudio de ciertos sistemas complejos, como impurezas pesadas en cristales, debido al alto coste computacional que requiere, al tratarse de cálculos con espinorbitales de cuatro componentes seguidos de cálculos CI para incluir la correlación electrónica. Debido a esto se hace necesario el desarrollo de métodos *ab initio* alternativos más económicos, que reproduzcan de manera satisfactoria los resultados DHF. Una de las alternativas se basa en simplificar la ecuación de Dirac por medio de transformaciones que desacoplan las componentes pequeñas y grandes, dentro de las cuales se encuentra la transformación de **Foldy-Wouthuysen**[115, 116], o la propuesta por **Douglas y Kroll**[117], de las cuales hablaremos más adelante. Otra de las aproximaciones que reducen significativamente el esfuerzo computacional que supone resolver las ecuaciones de DHF, es el método de **Cowan-Griffin**[64] y el método de **Wood-Boring**[65],(ver Capítulo 3), los cuales dan lugar a las formulaciones relativistas CG-AIMP[67, 118, 119] independiente del espín, y WB-AIMP[68] dependiente del espín, descritas también en el Capítulo 3.

Para comprender la química cuántica relativista es necesario tener unos conocimientos básicos sobre la teoría relativista. A continuación describiremos los principios básicos y la transformación de Lorentz, para pasar después a describir la mecánica cuántica relativista, la ecuación de Dirac y sus transformaciones a formas de dos componentes.

5.1. Conceptos básicos y Transformación de Lorentz.

En mecánica clásica, la transformación de coordenadas correspondientes a dos sistemas moviéndose uno respecto a otro con velocidad constante, es la **transformación de Galileo**[66]:

$$\begin{aligned}x &= x' + Vt' \\ y &= y' \\ z &= z'\end{aligned}\tag{5.2}$$

Ante estas transformaciones se postula que las leyes de la física deben ser invariantes, es decir, que todas las leyes de la física deben ser iguales en todos los sistemas de referencia inerciales. Galileo introdujo así un principio de relatividad.

En 1860, Maxwell presentó sus ecuaciones electromagnéticas, lo cual dejó claro que algo no funcionaba bien, ya que dichas ecuaciones no eran invariantes con respecto a las transformaciones de Galileo. De acuerdo con las transformaciones de Galileo, la velocidad de la luz debería ser diferente en función de la dirección en la que se propagara. Sin embargo, los experimentos de Michelson y Morley (1887) demostraron que la velocidad de la luz era independiente a su dirección, lo cual era muy difícil de explicar desde el punto de vista de la teoría clásica.

En 1905 Einstein propuso su teoría especial de la relatividad, cuyo postulado básico es que la velocidad de la luz es una constante universal, siendo igual para todos los sistemas inerciales, lo cual explicaba los resultados obtenidos por Michelson y Morley. Su razonamiento consistió en lo siguiente: si dos objetos interactúan entre sí deben comunicarse con algún tipo de señal, la cual debe propagarse entre los dos cuerpos en un intervalo de tiempo finito. Dado que la velocidad de la señal debe ser finita, tiene que existir algún valor máximo para dicha velocidad. Einstein postuló dicho valor como el valor de la velocidad de la luz.

5.1.1. Transformación de Lorentz

Las distancias son invariantes ante transformaciones de Galileo. Esto no es cierto dentro de la teoría relativista. Supongamos que una señal sale del punto A situado en las coordenadas (x, y, z) en un tiempo t , y llega al punto B, (x', y', z') en un tiempo t' , entonces:

$$c^2(t - t')^2 = (x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2\tag{5.3}$$

para todos los sistemas de coordenadas. Por lo tanto, la cantidad que realmente se conserva es el *intervalo*:

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 - c^2 t^2 \quad (5.4)$$

Este intervalo puede relacionarse con un vector de cuatro dimensiones, con componentes $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$ y $x_4 = ict$.

Si ahora consideramos dos sistemas de referencia inerciales K y K' , moviéndose uno con respecto a otro con velocidad constante V , podemos llegar a una transformación que conserve el intervalo descrito anteriormente en la Ecuación (5.4):

$$\begin{aligned} x &= x' \cos \Theta - \tau' \sin \Theta \\ \tau &= x' \sin \Theta + \tau' \cos \Theta \end{aligned} \quad (5.5)$$

donde $\tau = ict$. El movimiento del origen K' es descrito ajustando en las ecuaciones anteriores el valor de $x' = 0$:

$$\begin{aligned} x &= -\tau' \sin \Theta \\ \tau &= \tau' \cos \Theta \end{aligned} \quad (5.6)$$

obteniendo $\tan \Theta = -x/\tau = iV/c$. Haciendo uso de las reglas de la trigonometría obtenemos:

$$\begin{aligned} x &= \frac{x' + Vt'}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \\ y &= y' \\ z &= z' \\ t &= \frac{t' + Vx'/c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \end{aligned} \quad (5.7)$$

Estas son las **transformaciones de Lorentz** (1904). Lorentz las propuso como las transformaciones con respecto a las cuales las ecuaciones de Maxwell quedaban invariantes.

Poincaré y Einstein postularon, para explicar los experimentos de Michelson y Morley como ya hemos comentado, que las leyes de la física debían ser las mismas para todos los observadores en movimiento libre, independientemente de su velocidad, desarrollando una nueva mecánica que obedecía el principio de invarianza ante transformaciones de Lorentz.

Esta mecánica dió lugar a la conocida ecuación $E = mc^2$, y la ley de que ningún objeto puede viajar a una velocidad mayor que la velocidad de la luz. Este hecho implica que la energía que adquiere un objeto por su movimiento se añade a su masa, efecto que únicamente es representativo para velocidades cercanas a la velocidad de la luz.

5.2. Mecánica Cuántica Relativista.

La expresión de la energía relativista dentro de la mecánica cuántica relativista es:

$$E^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4 \quad o \quad E = c \sqrt{p^2 + m^2 c^2} \quad (5.8)$$

Aplicando el principio de correspondencia mediante las transformaciones $E \rightarrow i\hbar\partial/\partial t$ y $p_x = -i\hbar\partial/\partial x$, llegamos a la expresión mecanocuántica de la ecuación anterior (Ec. 5.8), la cual constituye la ecuación de Schrödinger relativista:

$$i \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} = \sqrt{-c^2 \nabla^2 + m_0^2 c^4} \Psi(r, t) \quad (5.9)$$

Esta ecuación presenta varias desventajas, ya que no es obvia su invarianza ante transformaciones de Lorentz, y además su uso e interpretación resulta difícil. Debido a esto, se opta por partir del cuadrado de la energía, E^2 , dando lugar a la **ecuación de Klein-Gordon**[120, 121]:

$$-\frac{\partial^2 \Psi(r, t)}{\partial t^2} = (-c^2 \nabla^2 + m_0^2 c^4) \Psi(r, t) \quad (5.10)$$

La ecuación de Klein-Gordon también presenta ciertas desventajas debido a la manera en la que se contruye. Esta ecuación presenta soluciones negativas a la energía, sus soluciones $\psi^* \psi$ no pueden relacionarse con la densidad de probabilidad, debido a que su integral sobre todo el espacio es dependiente del tiempo[66]. Por último, y quizá la desventaja mayor de esta ecuación como ecuación de onda para un electrón, es que no contiene ninguna información sobre el espín.

Debido a todo lo anterior, lo ideal sería encontrar una ecuación en la que la dependencia con respecto a la segunda derivada del tiempo desapareciera, de manera que las coordenadas del espacio y tiempo ocurrieran de manera simétrica.

5.2.1. Ecuación de Dirac

Como ya hemos comentado, la ecuación de Klein-Gordon presenta ciertas desventajas, tales como la dependencia en la segunda derivada con respecto al tiempo, y la ausencia de información acerca del espín, lo cual la hace inaplicable al caso de un electrón. Esta situación fue la que propició que Dirac buscara una ecuación alternativa. Dirac argumentó la necesidad de que la coordenada temporal apareciera como primera derivada, y como consecuencia también lo hicieran las coordenadas espaciales, con el objetivo de preservar la equivalencia relativista entre el espacio y el tiempo.

Aceptando la forma general de la ecuación de Schrödinger no relativista:

$$-i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (5.11)$$

y buscando un operador \hat{H} tal que la ecuación fuera invariante ante transformaciones de Lorentz, Dirac obtuvo la siguiente ecuación dependiente del tiempo:

$$-i\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}_D\Psi \quad (5.12)$$

que en su forma independiente del tiempo es:

$$\hat{H}_D\Psi = E\Psi \quad (5.13)$$

la cual es lineal en la primera derivada con respecto al tiempo, lo que permite introducir la noción de estado estacionario. Además, Dirac también condicionó la búsqueda del Hamiltoniano adecuado, exigiendo que sus soluciones fueran también soluciones de la ecuación de Klein-Gordon, dando lugar a:

$$(p_0 + \alpha_x p_x + \alpha_y p_y + \alpha_z p_z + \beta m_0 c) \times (p_0 - \alpha_x p_x - \alpha_y p_y - \alpha_z p_z - \beta m_0 c) \Psi = 0 \quad (5.14)$$

donde $p_0 = \frac{1}{c}E = \frac{i}{c}\frac{\partial}{\partial t}$.

Los valores para las α y las β se obtuvieron mediante cálculos directos, igualando los factores de la diagonal a uno, y todos los factores de fuera de la diagonal a valor cero. Teniendo en cuenta estas condiciones, las α y las β resultan no ser números, sino matrices de dimensión 4×4 que no conmutan entre sí, de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \alpha_x &= \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_x \\ \sigma_x & \mathbf{0} \end{pmatrix} & \alpha_y &= \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_y \\ \sigma_y & \mathbf{0} \end{pmatrix} \\ \alpha_z &= \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_z \\ \sigma_z & \mathbf{0} \end{pmatrix} & \beta &= \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.15)$$

donde las matrices σ son las matrices de espín de Pauli:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.16)$$

y las donde las matrices $\mathbf{1}$ y $\mathbf{0}$ son la matriz unidad y la matriz de ceros de dimensión (2×2) .

Las matrices de Pauli cumplen las siguientes relaciones de conmutación:

$$\begin{aligned} [\sigma_x, \sigma_y] &= -2i\sigma_z \\ [\sigma_y, \sigma_z] &= -2i\sigma_x \\ [\sigma_z, \sigma_x] &= -2i\sigma_y \end{aligned} \quad (5.17)$$

Así, la ecuación:

$$(p_0 - \underline{\alpha}\mathbf{p} - \beta m_0 c)\Psi = 0 \quad (5.18)$$

es la que se conoce como **ecuación de Dirac**[122, 123, 124, 125], en la que $\underline{\alpha}$ se define como:

$$\underline{\alpha} = (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z) = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \underline{\sigma} \\ \underline{\sigma} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad (5.19)$$

y la matriz $\underline{\sigma}$ presenta la siguiente forma:

$$\underline{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z) \quad (5.20)$$

La ecuación de Dirac depende del espín, y puede demostrarse que describe una partícula con espín 1/2, además de ser invariante ante transformaciones de Lorentz. Para estados estacionarios, la ecuación de Dirac es la siguiente:

$$(\underline{\alpha}\mathbf{p} + \beta m_0 c) \Psi = E \Psi \quad (5.21)$$

cuya forma abreviada es la descrita en la Ecuación (5.13). Esta ecuación la podemos expresar en bloques 2×2 , como:

$$\begin{pmatrix} m_0 c^2 \mathbf{1} & c \underline{\sigma} \mathbf{p} \\ c \underline{\sigma} \mathbf{p} & -m_0 c^2 \mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi^+ \\ \psi^- \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi^+ \\ \psi^- \end{pmatrix} \quad (5.22)$$

Esta ecuación es en realidad un conjunto de cuatro ecuaciones diferenciales acopladas, donde

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi^+ \\ \psi^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_1^+ \\ \psi_2^+ \\ \psi_1^- \\ \psi_2^- \end{pmatrix} \quad (5.23)$$

es la función de onda, la cual es un espinorbital de 4 componentes, denominado *spinor*. Dicho *spinor* contiene dos componentes "grandes", ψ^+ , las cuales se corresponden con las funciones no relativistas para los espines α y β en el límite $c \rightarrow \infty$, y dos componentes "pequeñas", ψ^- , que se anulan en el límite no relativista, donde los signos $+$ y $-$ denotan energías positivas y negativas.

Como ya hemos comentado, por construcción, las autofunciones de la ecuación de Dirac son también soluciones de la ecuación de Klein-Gordon, y por lo tanto admiten energías positivas y negativas, las cuales están asociadas a estados electrónicos y positrónicos respectivamente. Si consideramos electrones con velocidad despreciable frente a c , entonces $c \underline{\sigma} \mathbf{p} \approx 0$, el Hamiltoniano 4×4 de la Ecuación (5.22) es diagonal, y las soluciones son:

$$\begin{pmatrix} \psi^+ \\ \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad y \quad \begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ \psi^- \end{pmatrix} \quad (5.24)$$

con energías m_0c^2 y $-m_0c^2$ respectivamente, correspondientes a estados electrónicos y positrónicos puros. Sin embargo, si \mathbf{p} no es nulo, entonces se produce una mezcla de estados electrónicos y positrónicos. Para los estados electrónicos, la componente "grande" es mayoritaria frente a la "pequeña", $\Psi^+ \gg \Psi^-$, mientras que para estados positrónicos $\Psi^- \gg \Psi^+$. La solución de la ecuación de Dirac contiene, por tanto, espinorbitales positrónicos, con energías próximas a $-m_0c^2$, y espinorbitales electrónicos, con energía cercana a m_0c^2 .

5.2.2. Transformación de Foldy-Wouthuysen

La ecuación de Dirac presenta ciertas desventajas por el hecho de ser una ecuación de cuatro componentes. Debido a que la química sólo tiene en cuenta las energías positivas, sería conveniente desacoplar los componentes positivos y negativos, es decir, reducir la ecuación de Dirac a una ecuación de dos componentes:

$$H_D = \begin{pmatrix} \sim m_0c^2 \mathbf{1} & \sim 0 \\ \sim 0 & \sim -m_0c^2 \mathbf{1} \end{pmatrix} \quad (5.25)$$

La reducción a dos componentes puede llevarse a cabo mediante la **transformación de Foldy-Wouthuysen**[115], en la que el objetivo es eliminar los bloques no diagonales del Hamiltoniano. No existe ninguna transformación unitaria que desacople la ecuación de Dirac de una manera exacta, excepto en el caso especial del electrón libre, por lo que el Hamiltoniano de dos componentes se genera mediante una serie de transformaciones unitarias, en las cuales los términos de acoplamiento son eliminados de manera progresiva.

La transformación de Foldy-Wouthuysen busca una matriz unitaria U que transforme el Hamiltoniano y el *spinor*:

$$\begin{aligned} \Psi' &= U \Psi \\ H_D' &= U H_D U^\dagger \end{aligned} \quad (5.26)$$

La matriz unitaria usada en este método es:

$$U = e^{iS} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} \cos \theta & \frac{\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p}}{p} \sin \theta \\ -\frac{\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p}}{p} \sin \theta & \mathbf{1} \cos \theta \end{pmatrix} \quad (5.27)$$

donde

$$S = -i\beta \frac{\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p}}{p} \theta \quad (5.28)$$

Mediante la transformación de Foldy-Wouthuysen se consigue el bloqueo exacto del Hamiltoniano únicamente para el caso de un electrón libre. En presencia de un

campo externo \hat{V} , el bloqueo no es exacto, siendo el bloque 2×2 hasta segundo orden en $1/c^2$ el llamado **Hamiltoniano de Pauli**:

$$H'_D = mc^2 + \hat{H}_{nr} + \hat{H}_{mv} + \hat{H}_{Dar} + \hat{H}_{SO} \quad (5.29)$$

en el que cada término es:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{nr} &= \frac{p^2}{2m} + \hat{V} \\ \hat{H}_{mv} &= -\frac{p^4}{8m^3c^2} \\ \hat{H}_{Dar} &= -\frac{1}{8m^2c^2}(p^2\hat{V}) \\ \hat{H}_{SO} &= \frac{1}{4m^2c^2}\underline{\sigma}(\mathbf{p}\hat{V} \times \mathbf{p}) \end{aligned} \quad (5.30)$$

El primer operador, \hat{H}_{nr} es el Hamiltoniano usual no relativista, el segundo operador, \hat{H}_{mv} , es el término masa-velocidad, \hat{H}_{Dar} es el término de Darwin[126], y el último operador, \hat{H}_{SO} , describe la interacción espín órbita. El término de masa-velocidad, \hat{H}_{mv} , refleja el incremento de masa y como consecuencia la reducción de la velocidad de los electrones, es decir, supone una corrección a la velocidad cinética debido al cambio de masa que se produce en las partículas cuando su velocidad es elevada. El término de Darwin, \hat{H}_{Dar} , representa el acoplamiento entre el momento y el campo externo. Aunque no tiene una interpretación física directa, puede considerarse una corrección relativista al potencial externo de las cargas puntuales nucleares cuando $V_{ext} = \frac{-Z}{r}$, corrigiendo la interacción clásica de Coulomb para tener en cuenta la difusión de la carga del electrón producida por el movimiento altamente oscilante del electrón libre (efecto denominado *Zitterbewegung*[66]). El acoplamiento espín órbita, \hat{H}_{SO} , representa la interacción entre el espín del electrón y el campo magnético que éste experimenta por su movimiento relativo al campo eléctrico creado por el núcleo. Se produce un acoplamiento entre el momento angular de espín y el momento angular orbital.

Los términos relativistas del Hamiltoniano de Pauli hacen que éste no sea variacionalmente estable, de modo que hay que utilizar teoría de perturbaciones en los cálculos con este Hamiltoniano.

5.2.3. Transformación de Douglas-Kroll

Como alternativa a la transformación de Foldy-Wouthuysen, y con el fin de evitar el colapso variacional al que conducen los operadores relativistas del Hamiltoniano de Pauli obtenidos a partir de dicha transformación, Douglas y Kroll propusieron una generalización a dicha transformación[117] para desacoplar y reducir a dos componentes la ecuación de Dirac.

El primer paso de la **transformación Douglas-Kroll** (DK), es una transformación similar a la del Hamiltoniano de Dirac con un campo externo para un electrón libre. A continuación, los elementos de fuera de la diagonal son reducidos mediante una serie de sucesivas transformaciones mediante la siguiente transformación unitaria:

$$U_n = (1 + \hat{\mathbf{W}}_n^2)^{1/2} + \hat{\mathbf{W}}_n \quad (5.31)$$

donde $\hat{\mathbf{W}}$ es un operador antihermítico. De esta manera, se llega a una ecuación de dos componentes, y al denominado Hamiltoniano *no-pair* de Douglas-Kroll, el cual es variacionalmente estable:

$$\hat{H}_{DK} = \sum_i (\hat{E}_i + \hat{V}_{DK,i}^{sf} + \hat{V}_{DK,i}^{SO}) \quad (5.32)$$

en el que los términos \hat{V} independientes del espín y espín órbita presentan una forma bastante complicada, por lo que no serán desarrollados aquí, pero que dependen de los siguientes operadores:

$$\begin{aligned} \hat{E}_i &= \sqrt{\hat{p}_i^2 + m^2 c^2} & \hat{A}_i &= \sqrt{\frac{\hat{E}_i + mc^2}{2\hat{E}_i}} \\ \hat{R}_i &= \frac{c\hat{p}_i}{\hat{E}_i + mc^2} & \hat{B}_i &= \frac{c\hat{A}_i}{\hat{E}_i + mc^2} \end{aligned} \quad (5.33)$$

5.2.4. Hamiltonianos multieletrónicos

La extensión de la ecuación de Dirac para un átomo hidrogenoide a un sistema multieletrónico no es directa. Por analogía con la ecuación de Schrödinger no relativista, es posible formular una ecuación para estos casos, el **Hamiltoniano de Dirac-Coulomb**, que presenta la siguiente forma:

$$H_{DC} = \sum_i^n h_i + \sum_{ij}^n g_{ij} + \sum_{AB}^N V_{AB} \quad (5.34)$$

donde h_i es el Hamiltoniano de Dirac monoeléctrico, el cual incluye las atracciones nucleares; $g_{ij} = r_{ij}^{-1}$ es la interacción coulombiana entre los electrones, y $V_{AB} = Z_A Z_B / R_{AB}$ son los términos de repulsión internuclear, los cuales pueden ser tratados como una constante. De esta manera, los efectos monoeléctricos se tratan de forma relativista, mientras que los efectos bielectrónicos se tratan de manera no relativista mediante el operador bielectrónico de Coulomb, g_{ij} . Para situaciones en las que se requiere una representación relativista más precisa de la interacción interelectrónica, hay que recurrir a la representación de primer orden que viene dada por el operador de Breit[127, 128]:

$$\hat{g}_{ij}^{Breit} = \frac{1}{r_{ij}} - \left\{ \frac{\underline{\alpha}_i \underline{\alpha}_j}{2r_{ij}} + \frac{(\underline{\alpha}_i \mathbf{r}_{ij})(\underline{\alpha}_j \mathbf{r}_{ij})}{2r_{ij}^3} \right\} \quad (5.35)$$

Incluyendo este término en la ecuación de Dirac-Coulomb, obtendremos el Hamiltoniano de Dirac-Coulomb-Breit:

$$\hat{H}_{DCB} = \sum_i (c\boldsymbol{\alpha}_i \mathbf{p}_i + \hat{V}_i + \beta_i mc^2) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i<j} \left\{ \frac{\boldsymbol{\alpha}_i \boldsymbol{\alpha}_j}{2r_{ij}} + \frac{(\boldsymbol{\alpha}_i \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\alpha}_j \mathbf{r}_{ij})}{2r_{ij}^3} \right\} \quad (5.36)$$

desde el cual, aplicando la transformación de Foldy-Wouthuysen, obtendremos el Hamiltoniano de Breit-Pauli:

$$\hat{H}_{BP} = \sum_i \hat{h}_i^{Pauli} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{4m^2 c^2} \sum_{i<j} \frac{(\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_j)(\boldsymbol{\sigma}_i + 2\boldsymbol{\sigma}_j)}{r_{ij}^3} \quad (5.37)$$

Estos Hamiltonianos son aproximados, ya que en ellos no estamos teniendo en cuenta ciertos términos, como son las interacciones espín-espín y las interacciones órbita-órbita. La aproximación general más simple es incluir, como una perturbación del Hamiltoniano no relativista de la ecuación de Schrödinger, los términos relativistas de masa-velocidad, \hat{H}_{mv} , de Darwin, \hat{H}_{Dar} , y de espín órbita, \hat{H}_{SO} .

En sistemas con electrones desapareados, es necesario incluir la interacción espín órbita, lo cual implica la utilización de métodos *multi-state*, lo cual aumenta de manera drástica el problema. Para solucionarlo, es necesario estimar los efectos relativistas de forma perturbativa, aplicando a la Ecuación (5.29) la teoría de perturbaciones Rayleigh-Schrödinger habitual, teniendo en cuenta que dicha ecuación se obtuvo truncando expansiones en serie a primer orden, de modo que no va a ser posible llevar la teoría de perturbaciones más allá del primer orden.

El Hamiltoniano de Dirac-Coulomb puede usarse variacionalmente, dando lugar a lo que se conoce como métodos *ab initio* de cuatro componentes. En estos métodos, los *spinors* monoeléctricos se desarrollan como una combinación lineal de *spinors* de base. En comparación con los métodos no relativistas, la complejidad numérica es mucho mayor, apareciendo problemas básicos específicos, como son el colapso de las soluciones que corresponden a estados positrónicos, el cual se evita mediante el uso de técnicas aproximadas como la del balance cinético, en las que se imponen restricciones adicionales a los *spinors* de base.

Dentro de los métodos *ab initio* de dos componentes, el Hamiltoniano de Douglas-Kroll es el más utilizado, el cual también es variacionalmente estable. En éstos, el problema del colapso variacional queda solucionado de antemano, desarrollándose los componentes grandes en una base. La complejidad numérica sigue siendo mayor que en los métodos no relativistas, pero menos que en el caso de los métodos relativistas de cuatro componentes.

5.2.5. Hamiltonianos Relativistas Cowan-Griffin y Wood-Boring.

Una de las aproximaciones que tratan todos los electrones y que reducen significativamente el esfuerzo computacional que supone resolver las ecuaciones de Dirac

en el contexto Hartree-Fock con espinorbitales de cuatro componentes, es el método propuesto por Cowan y Griffin[64], y por Wood y Boring[65], basado en la formulación de un Hamiltoniano que da lugar a las mismas soluciones de la ecuación de Dirac en el caso de átomos hidrogenoides, y formalmente parecido a la ecuación de Pauli[66].

Cowan y Griffin y Wood y Boring propusieron Hamiltonianos relativistas escalares y espín órbita aproximados, para dar lugar a soluciones aproximadas de las ecuaciones del método DHF. Partiendo de la ecuación de Dirac para átomos hidrogenoides, incorporaron los efectos relativistas dentro de los esquemas de cálculo no relativistas, por medio de generalizaciones de los operadores masa-velocidad y de Darwin de la ecuación de Pauli. Así, Cowan y Griffin, realizando una serie de pasos y aproximaciones, obtuvieron el siguiente Hamiltoniano aproximado para un electrón en un campo atómico central:

$$\left\{ -\frac{d^2}{2dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{V}(r) + \hat{V}_{mv,nl} + \hat{V}_{Dar,nl} \right\} G_{nl}(r) = \epsilon_{nl} G_{nl}(r) \quad (5.38)$$

con

$$\hat{V}_{mv,nl} = -\frac{\alpha^2}{4}(\epsilon_{nl} - V)^2 \quad (5.39)$$

$$\hat{V}_{Dar,nl} = -\frac{\alpha^2}{2[2 + \alpha^2(\epsilon_{nl} - V)]} \frac{dV}{dr} \left(\frac{1}{G_{nl}} \frac{dG_{nl}}{dr} - \frac{1}{r} \right) \quad (5.40)$$

Exceptuando los dos operadores relativistas, $\hat{V}_{mv,nl}$ y $\hat{V}_{Dar,nl}$, esta ecuación es idéntica a la ecuación no relativista para las funciones radiales de un electrón en un campo central considerando $G_{nl}(r) = R_{nl}(r)/r$, siendo R_{nl} la parte radial de la función de onda ψ_{nlm} correspondiente a un electrón en un campo central. De esta manera, Cowan y Griffin propusieron añadir dichos operadores al operador de Fock no relativista, llegando a un conjunto de ecuaciones acopladas:

$$\left(\hat{F}_{NR} + \hat{V}_{mv,nl} + \hat{V}_{Dar,nl} \right) \psi_{nlm} = \epsilon_{nl} \psi_{nlm} \quad (5.41)$$

las cuales pueden resolverse autoconsistentemente por medio de procedimientos numéricos en los que son impuestas condiciones de contorno especiales, ver Capítulo 3.

Aunque el efecto del acoplamiento espín órbita no está representado en el Hamiltoniano Cowan-Griffin, sí aparece de forma natural en su deducción. De esta manera, Wood y Boring extendieron esta línea de aproximación al tratamiento de los efectos de acoplamiento espín órbita, empleando los orbitales numéricos obtenidos por medio de la Ecuación (5.41) para generar los operadores espín órbita:

$$V_{SO,nl} \hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}} = \frac{\alpha^2}{[2 + \alpha^2(\epsilon_{nl} - V)]} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}} \quad (5.42)$$

Este operador espín órbita se añade a la contribución monoelectrónica del Hamiltoniano Cowan-Griffin y pueden emplearse en métodos de campo autoconsistente (SCF) de dos componentes, en métodos de interacción de configuraciones espín órbita (SO-CI), o en métodos perturbativos.

Capítulo 6

Detalles de los cálculos

En este apartado presentamos los detalles de los cálculos realizados en esta tesis. Hemos decidido incluir aquí dichos detalles, para así facilitar la lectura de los capítulos de resultados, de forma que puedan leerse de manera continua, sin verse entorpecidos por la aparición de detalles metodológicos. Se aconseja, por tanto, utilizar este capítulo de modo auxiliar, a la hora de profundizar en los detalles de los cálculos de los resultados expuestos en sus respectivos apartados.

En primer lugar vamos a describir el Hamiltoniano usado en nuestros cálculos, en el cual se recogen todos los efectos descritos en los anteriores apartados metodológicos. A continuación pasaremos a describir los detalles de los cálculos referentes a cada conjunto de resultados: en primer lugar del estudio de la serie lantánida $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ln}^{3+}$, seguidamente del estudio de defectos de U^{4+} en Cs_2GeF_6 , y finalmente, los correspondientes al estudio del ion U^{4+} en fase gas.

6.1. Hamiltoniano AIMP relativista de *embedded cluster*

La expresión (6.1) es el Hamiltoniano AIMP utilizado en esta tesis, el cual incluye efectos relativistas escalares, de acoplamiento espín órbita y efectos de red tanto clásicos como cuánticos.

En esta expresión del Hamiltoniano (Ec. (6.1)), los índices i y j recorren los N_{val}^{clus} electrones de valencia del defecto formado por la impureza y su primera esfera de coordinación, y los índices μ y ν recorren sus núcleos (átomos), cada uno de ellos con N_{μ}^{core} electrones de *core* y carga nuclear efectiva $Z_{\mu}^{eff} = Z_{\mu} - N_{\mu}^{core}$. El índice ξ recorre a los iones N_{ion}^{red} de la red en la que se encuentra inmerso el defecto, excepto

la impureza y su primera esfera de coordinación.

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{sfss}^{CGWB-AIMP} = & \sum_{i=1}^{N_{val}^{clus}} \left\{ -\frac{1}{2} \hat{\nabla}_i^2 + \sum_{\mu \in clus}^{N_{nuc}^{clus}} \left[-\frac{Z_{\mu}^{eff}}{r_{\mu i}} + \hat{V}_{\mu-core}^{AIMP}(i) \right] \right. \\
& + \left. \hat{h}_{\mu}^{SO}(i) + \sum_{\xi \in host}^{N_{ion}^{host}} \hat{V}_{\xi-ion}^{emb-AIMP}(i) \right\} \\
& + \sum_{i=1}^{N_{val}^{clus}} \sum_{j>i}^{N_{val}^{clus}} \frac{1}{r_{ij}} \\
& + \sum_{\mu \in clus}^{N_{nuc}^{clus}} \sum_{\nu(>\mu) \in clus}^{N_{nuc}^{clus}} \frac{Z_{\mu}^{eff} Z_{\nu}^{eff}}{R_{\mu\nu}} + \sum_{\gamma}^{N_{SF}^P} \delta_{\gamma} | \Phi_{SF,\gamma}^P \rangle \langle \Phi_{SF,\gamma}^P | \quad (6.1)
\end{aligned}$$

Los efectos relativistas escalares están incluidos en los términos $\hat{V}_{\mu-core}^{AIMP}(i)$, siendo cada uno de ellos un potencial modelo *ab initio* relativista escalar y monoelectrónico, y representan los efectos de los electrones de *core* del átomo μ junto con los potenciales atómicos de Darwin y masa-velocidad de Cowan y Griffin, actuando sobre los electrones de valencia. La forma de este potencial relativista se encuentra descrito en la Ecuación (3.33).

El potencial de entorno (*embedding*) AIMP, $\hat{V}_{\xi-ion}^{emb-AIMP}(i)$, tiene en cuenta los efectos tanto clásicos como cuánticos del cristal. La contribución de este potencial para cada ion viene descrita por la Ecuación (3.65).

El acoplamiento espín órbita está representado mediante el potencial modelo $\hat{h}_{\mu}^{SO}(i)$, que es un potencial monoelectrónico y se obtiene a partir del operador espín órbita de Wood-Boring después de utilizar: (1) una representación analítica adecuada de las componentes radiales, producida mediante un ajuste de mínimos cuadrados, y (2) una proyección angular del operador atómico $\hat{\ell}^{\mu} \hat{s}$. La Ecuación (3.43) recoge la expresión de este potencial modelo.

Por último, tenemos el operador de desplazamiento de estados independientes del espín (operador de *spin-free-state-shifting*), Ecuación (3.50), que permite transferir los efectos de correlación electrónica a partir de un cálculo de alto nivel sin incluir el acoplamiento espín órbita, en un espacio configuracional grande, G , a un cálculo más sencillo con un Hamiltoniano espín órbita en un espacio configuracional pequeño, P .

En los cálculos independientes del espín utilizamos el Hamiltoniano Cowan-Griffin-AIMP, que es igual al que acabamos de describir pero sin el término de acoplamiento

espín órbita y el operador de desplazamiento *sfs*:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}^{CG-AIMP} = & \sum_{i=1}^{N_{val}^{clus}} \left\{ -\frac{1}{2} \hat{\nabla}_i^2 + \sum_{\mu \in clus}^{N_{nuc}^{clus}} \left[-\frac{Z_{\mu}^{eff}}{r_{\mu i}} + \hat{V}_{\mu-core}^{AIMP}(i) \right] \right. \\
 & + \left. \sum_{\xi \in host}^{N_{ion}^{host}} \hat{V}_{\xi-ion}^{emb-AIMP}(i) \right\} + \sum_{i=1}^{N_{val}^{clus}} \sum_{j>i}^{N_{val}^{clus}} \frac{1}{r_{ij}} \\
 & + \sum_{\mu \in clus}^{N_{nuc}^{clus}} \sum_{\nu(>\mu) \in clus}^{N_{nuc}^{clus}} \frac{Z_{\mu}^{eff} Z_{\nu}^{eff}}{R_{\mu\nu}} \quad (6.2)
 \end{aligned}$$

6.2. La serie lantánida $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6\text{:Ln}^{3+}$

Como describimos en el Apartado 3.3.3, hemos llevado a cabo una división por grupos de funciones en cada uno de los cristales $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6\text{:Ln}^{3+}$: el defecto $(\text{LnCl}_6)^{3-}$, y los grupos $S = \{\text{Cs}^+, \text{Na}^+, \text{Y}^{3+}, \text{Cl}^-\}$ del entorno más allá de los primeros vecinos. Los efectos relativistas y de entorno cristalino sobre la estructura electrónica del defecto $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ se incorporan en los cálculos por medio del Hamiltoniano[30, 72] de valencia relativista de *embedded cluster* Cowan-Griffin[64] AIMP para el cristal $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6\text{:}(\text{LnCl}_6)^{3-}$, descrito en la Ecuación (6.2). Debido a que el objetivo de este trabajo es calcular los parámetros estructurales de la serie de cristales $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6\text{:Ln}^{3+}$, y habiéndose comprobado en estudios previos[80, 72, 71] que estos parámetros no se ven afectados por el efecto del acoplamiento espín órbita, el Hamiltoniano que usamos no incluye dicho acoplamiento.

Los operadores de *core* y de red AIMP utilizados, y los conjuntos de base de valencia son los siguientes: Para el ion Ln^{3+} usamos el *core* relativista independiente del espín Cowan-Griffin-Wood-Boring AIMP [Kr,4d] y el conjunto de base de valencia (14s10p9d8f)[129]. Además se añaden tres funciones de tipo *g*, 3*g*, como funciones de polarización, las cuales se obtienen por máximo solapamiento radial con los orbitales 4*f* del Ln. La contracción final del conjunto de base es Ln[6s5p5d4f1g]. La elección del *core* relativista usado para el ion Ln^{3+} , [Kr,4d], está justificada por las conclusiones obtenidas en un estudio sobre la transferibilidad de los potenciales de *core* de lantánidos y actínidos neutros a los estados 4*f*/5*f* y 5*d*/6*d* de sus respectivos iones Ln^{3+} y An^{4+} [130]. Según este estudio, los *cores* relativistas CG-AIMP [Kr,4d]/[Xe,4f,5d] obtenidos con los elementos lantánidos/actínidos neutros, son apropiados para el cálculo de parámetros estructurales, distancias de equilibrio, R_e , y frecuencias de vibración $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, tales como los que se obtienen en este trabajo.

Para el cloro usamos el *core* relativista Cowan-Griffin-Wood-Boring AIMP [Ne] y el conjunto de base de valencia (7s6p)[118] aumentada con una función difusa *p* para aniones[131], y una función *d* de polarización[132], siendo la contracción final [3s4p1d]. En el conjunto de base del defecto $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ se incluye, además, el conjunto

de base $(7s4p)$ [91] para los iones Na^+ , segundos vecinos de la impureza, contraída como $[1s1p]$. Estas funciones de base de segundos vecinos son necesarias para cumplir las condiciones de fuerte ortogonalidad con las funciones de onda de los iones de la red en cristales tales como la elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, donde los iones Na^+ se encuentran cercanos y en los ejes (100) [30, 93], tal y como describimos en la Figura 3.1. El potencial de red usado para describir las interacciones entre el defecto $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ y el entorno cristalino $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ es el obtenido en la referencia [91], y ha sido usado para estudiar la espectroscopia y estructura de impurezas iónicas de metales de transición a presión ambiental y a altas presiones[91, 133], e impurezas de iones lantánidos y actínidos en trabajos anteriores[80, 72, 71, 130]. Estos potenciales modelo de red han sido obtenidos en cálculos Hartree-Fock de *iones en la red autoconsistentes* (*self-consistent-embedded-ion*, SCEI[30]) en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6\cdot\text{R}$, tal y como describimos en el Apartado 3.3.3.

Las interacciones de enlace y la correlación electrónica en el defecto se han tenido en cuenta mediante cálculos de campo autoconsistente de espacio activo completo en estados promediados[94, 95, 96], SA-CASSCF, método descrito en el Apartado 4.2, en los estados electrónicos fundamentales de alto espín $4f^n$, generando todas las posibles configuraciones donde los n ($n = 1 - 14$) electrones de capa abierta ocupan los 12 orbitales moleculares de carácter principal $4f$ (a_{2u} , t_{2u} , t_{1u}) y $5d$ (t_{2g} , e_g) del Ln. Para incluir los efectos de la correlación dinámica, estas funciones de onda son consideradas como funciones de orden cero para subsiguientes cálculos de teoría de perturbaciones de segundo orden, CASPT2[97, 98], descritos en el Apartado 4.3, donde se correlacionan los $56+n$ electrones de valencia del defecto $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ que ocupan los orbitales moleculares de carácter principal $5s$, $5p$, $4f$, $5d$ del Ln y $3s$, $3p$ del Cl. Los cálculos CASPT2 revelan pesos altos y uniformes ($> 60\%$) de las referencias de orden cero en todos los estados calculados en todas las distancias, y no presentan ningún signo de problemas de estados intrusos.

Si bien nuestros sistemas son octaédricos, los cálculos han sido realizados en el subgrupo abeliano de mayor simetría: el D_{2h} , debido a que el programa utilizado, MOLCAS[134], trabaja únicamente con grupos de simetría abelianos, cuyas representaciones irreducibles son no degeneradas. Esta es una limitación habitual en muchos programas moleculares. Debido a esto, necesitamos hacer una correspondencia entre las representaciones irreducibles del grupo D_{2h} y el octaédrico, que será útil tanto para clasificar los orbitales moleculares como las funciones de onda multielectrónicas. Dicha correspondencia se expone en la Tabla (6.1).

En los cálculos SA-CASSCF los orbitales se optimizan en un estado promedio de todos los estados electrónicos $4f^n$ de cada bloque de simetría. Para cada ion de la serie, calcularemos los estados electrónicos fundamentales de alto espín $4f^n$, que serán $^{2S+1}\Gamma_g$ o $^{2S+1}\Gamma_u$, según el número de electrones f sea par o impar respectivamente. Por ejemplo, en el caso del Ce^{3+} , calculamos sus estados $4f^1\text{-}^3A_{2u}$, $^3T_{1,2u}$ en los bloques de simetría 8 y 2 D_{2h} , incluyendo en el promedio todo los estados $^3\Gamma_u$, siendo el estado fundamental el $4f^1\text{-}^3A_{2u}$. En el caso del Pr^{3+} , calculamos los estados $4f^2\text{-}^3A_{1,2g}$, $^3T_{1,2g}$ en los bloques de simetría 1 y 4 D_{2h} , incluyendo en el promedio todos

Rep.Irred.	1	2	3	4	5	6	7	8
D_{2h}	a_g	b_{3u}	b_{2u}	b_{1g}	b_{1u}	b_{2g}	b_{3g}	a_{2u}
O_h	a_{1g}, a_{2g} $e_g(\varepsilon, \theta)$	$t_{1u}(x)$ $t_{2u}(x)$	$t_{1u}(y)$ $t_{2u}(y)$	$t_{1g}(\xi)$ $t_{2g}(\xi)$	$t_{1u}(z)$ $t_{2u}(z)$	$t_{1g}(\eta)$ $t_{2g}(\eta)$	$t_{1g}(\zeta)$ $t_{2g}(\zeta)$	a_{1u}, a_{2u} $e_u(\varepsilon, \theta)$

Tabla 6.1: Correspondencia entre las representaciones irreducibles del grupo D_{2h} y el grupo O_h .

los estados $^3\Gamma_g$, siendo el estado fundamental el $4f^1-^3T_{1g}$.

Todos los cálculos descritos han sido llevados a cabo con el programa MOLCAS[134].

6.3. Defectos de U^{4+} en Cs_2GeF_6

Hemos realizado el estudio del cristal $Cs_2GeF_6:U^{4+}$ mediante la separación del mismo en grupos de funciones, siguiendo la teoría de funciones de grupo (GFT) descrita en el Apartado 3.3.1, tal y como describimos en el caso de los cristales $Cs_2NaYCl_6:Ln^{3+}$ en el Apartado 3.3.3. Para ello hemos tenido en cuenta que las propiedades ópticas de interés son locales, es decir, están principalmente determinadas por la estructura electrónica del defecto $(UF_6)^{2-}$ bajo la influencia del entorno cristalino en el que se encuentra integrado. Así, se han calculado las funciones de onda del defecto: $\Phi^{(UF_6)^{2-}}$, y por otro lado las funciones de onda correspondientes a los iones externos al defecto, Φ^S , donde $S=Cs^+$, Ge^{4+} , F^- . Mientras que las funciones de onda del defecto y sus energías son calculadas al más alto nivel metodológico posible (incluyendo efectos relativistas escalares y espín órbita, y de correlación electrónica), las funciones de onda de los iones externos, Φ^S , son calculadas a nivel Hartree-Fock, en un cálculo iterativo de iones en la red autoconsistente (SCEI), similar al descrito en el caso de la elpasolita Cs_2NaYCl_6 en el Apartado 3.3.3, dando lugar a los potenciales modelo de red (*embedding*) que actúan sobre el defecto $(UF_6)^{2-}$, los cuales se incorporan al Hamiltoniano utilizado para calcular las funciones de onda $\Phi^{(UF_6)^{2-}}$ y energías del defecto en la red.

Los efectos relativistas, tanto escalares como de acoplamiento espín órbita, y los efectos de entorno cristalino, tanto clásicos como cuánticos, sobre la estructura del defecto $(UF_6)^{2-}$, se incorporan en el cálculo por medio del Hamiltoniano[30] de valencia relativista de defectos en red de Wood-Boring[65] AIMP, descrito en la Ecuación (6.1).

En el defecto $(UF_6)^{2-}$ se usan potenciales modelo de *core* relativistas AIMP para representar el *core* $[Xe, 4f]$ del U[130], y para representar el *core* $[He]$ del F [118]. La elección del potencial modelo AIMP utilizado para representar los electrones de *core*

del uranio, el *core* [Xe,4*f*], está justificada por las conclusiones obtenidas en un estudio sobre la transferibilidad de los potenciales de *core* de lantánidos y actínidos neutros a los estados 4*f*/5*f* y 5*d*/6*d* de sus respectivos iones Ln^{3+} y An^{4+} [130]. Según este estudio, en el caso de los actínidos es necesario utilizar el *core* [Xe,4*f*] obtenido del átomo neutro, o bien el *core* [Xe,4*f*,5*d*] obtenido del estado $f^{n-1}d^1$ del ion, cuando se pretenda calcular energías de transiciones $f \rightarrow d$, como es el caso que nos ocupa. El conjunto de base de valencia usada en el U es (14*s*10*p*12*d*9*f*) [130], aumentada con 3 funciones *g* obtenidas por máximo solapamiento radial con el orbital atómico 5*f*. La contracción usada para dicha base es [6*s*5*p*6*d*4*f*1*g*]. Para el caso del F, la base usada es (5*s*6*p*1*d*) contraída a [3*s*4*p*1*d*] [118], la cual incluye una función *p* difusa para aniones [131], y una función *d* de polarización [132].

Los potenciales que representan los iones de la red Cs_2GeF_6 externos al defecto $(\text{UF}_6)^{2-}$ en los cálculos del sistema $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:(\text{UF}_6)^{2-}$, fueron obtenidos en un estudio previo de estructura y espectroscopia de defectos de Mn^{4+} en la red Cs_2GeF_6 [135]. Dichos potenciales modelo reproducen aproximadamente las interacciones mecanocuánticas entre las descripciones Hartree-Fock (congeladas) de los iones cristalinos externos (Cs^+ , Ge^{4+} , F^- en la red Cs_2GeF_6), y las funciones de onda (multiconfiguracionales) asociadas al defecto puntual $(\text{UF}_6)^{2-}$, tal y como vimos en el Apartado 3.3.2. Se han utilizado potenciales modelo AIMP para todos los iones externos localizados dentro de un cubo de longitud $2a_0$ centrado en la impureza (siendo $a_0=9.021\text{\AA}$ para el cristal Cs_2GeF_6 [136]). Los iones localizados entre dicho cubo y uno concéntrico de longitud $4a_0$ son representados como cargas puntuales (cargas formales o fraccionadas si se encuentran en los bordes del cubo).

Tanto la correlación electrónica como el acoplamiento espín órbita son tenidos en cuenta como se describe a continuación.

Primer paso independiente del espín.

En un primer paso independiente del espín se realiza un cálculo SA-CASSCF [137], cálculo autoconsistente de espacio activo completo de raíces promediadas, usando el Hamiltoniano relativista de red Wood-Boring AIMP [68] de la Ecuación (6.1), omitiendo el potencial modelo espín órbita y el operador de desplazamiento de estados independientes del espín. Estos cálculos tienen en cuenta los efectos relativistas escalares y la correlación electrónica no dinámica dentro del conjunto de configuraciones $5f^2$, $5f^16d^1$ y $5f^17s^1$. El espacio activo resulta de la distribución de los dos electrones de capa abierta ($5f^2$) en los 13 orbitales moleculares activos de carácter principal 5*f*, 6*d*, 7*s* del U. A este cálculo lo denominaremos CASSCF(5*f*,6*d*,7*s*) [72].

Aunque nuestro sistema es octaédrico, los cálculos han sido realizados en el subgrupo de mayor simetría D_{2h} , por la misma razón que en el caso de los sistemas $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ln}^{3+}$: la limitación (habitual en programas moleculares) que presenta el programa MOLCAS, utilizado para realizar estos cálculos, de trabajar únicamente con

grupos de simetría abelianos.

El SA-CASSCF se extiende a todos los estados electrónicos $5f^2$, $5f^16d^1$ y $5f^17s^1$ de cada bloque de simetría. De acuerdo con lo descrito anteriormente, los cálculos los realizamos por bloques de simetría. En primer lugar podemos hacer una división entre los estados $^{2S+1}\Gamma_g$ y los estados $^{2S+1}\Gamma_u$, donde $2S+1$ es la multiplicidad de espín. De esta manera, por un lado llevaremos a cabo los cálculos de los estados electrónicos $5f^2$, que se corresponden con los estados de simetría $^{2S+1}\Gamma_g$; y por otra la de los estados electrónicos $5f^16d^1$ y $5f^17s^1$, correspondientes a los estados de simetría $^{2S+1}\Gamma_u$. A continuación podemos distinguir entre estados de simetría $^{2S+1}A_{g,u}$, $^{2S+1}E_{g,u}$ y $^{2S+1}T_{g,u}$. Así, en el bloque de simetría 1 calcularemos los estados $^{2S+1}A_g$ y $^{2S+1}E_g$ (ver Tabla (6.1)) y en el bloque de simetría 8, los estados $^{2S+1}A_u$ y $^{2S+1}E_u$. En último lugar nos queda por distinguir, dentro de los estados $^{2S+1}A_{g,u}$, entre $^{2S+1}A_{1g,1u}$ y $^{2S+1}A_{2g,2u}$; y dentro de los estados $^{2S+1}T_{g,u}$, entre el $^{2S+1}T_{1g,1u}$ y el $^{2S+1}T_{2g,2u}$. Para ello necesitamos producir analizadores que nos permitan distinguir, utilizando una configuración pivote de referencia, entre unos estados y otros.

Teniendo todo esto en cuenta, los cálculos independientes del espín los realizaremos de la siguiente manera:

1. Estados $^{2S+1}\Gamma_g:5f^2$
 - Tripletes: bloques 3A_g , 3T_g
 - Singletes: bloques 1A_g , 1T_g
2. Estados $^{2S+1}\Gamma_u:5f^16d^1, 5f^17s^1$
 - Tripletes: bloques 3A_u , 3T_u
 - Singletes: bloques 1A_u , 1T_u

Hasta este punto, los cálculos incluyen efectos relativistas escalares, y correlación electrónica no dinámica.

La correlación dinámica la tenemos en cuenta mediante cálculos CASPT2 de múltiples estados (*multi-state-CASPT2*)[97, 98, 107, 106], descritos en el Apartado 4.3.1, usando las funciones de onda SA-CASSCF obtenidas en el paso anterior como funciones de orden cero en este paso. En dichos cálculos MS-CASPT2 se correlacionan 68 electrones de valencia que ocupan orbitales moleculares del defecto de carácter principal $2s$ y $2p$ del F, y $5d$, $6s$, $6p$ y $5f/6d$ del U. Nos referiremos a estos cálculos como cálculos MS-CASPT2(F48,U20).

Mediante los cálculos descritos anteriormente, SA-CASSCF + MS-CASPT2, hemos obtenido funciones de onda en las que se incluye una descripción muy precisa de la correlación electrónica, dado que la interacción de configuraciones, CI, llevada a cabo es de gran tamaño. Siguiendo la nomenclatura empleada en el Apartado 3.2.3, llamaremos a este espacio, espacio grandre G .

Segundo paso: dependiente del espín

En un segundo paso, el Hamiltoniano AIMP Wood-Boring completo[72, 68] de la Ecuación (6.1), es utilizado para realizar cálculos de interacción de configuraciones espín órbita (*spin-orbit-CI*) en una base de funciones adaptadas a la simetría del grupo doble. El espacio de interacción de configuraciones usado en este paso dependiente del espín, es un espacio más pequeño que el que utilizabamos en el anterior paso independiente del espín 6.3 (espacio grande G), y le llamaremos espacio pequeño, P .

Como ya explicamos en el Apartado 3.2.3, el operador de desplazamiento sfss[77], incluido dentro del Hamiltoniano anterior, transporta los efectos de la correlación electrónica dinámica recuperada en el primer paso independiente del espín MS-CASPT2(F48,U20), al espacio configuracional pequeño usado en los cálculos SO-CI, el cual incluye el espacio CAS(5*f*,6*d*,7*s*) más todas las simples excitaciones desde los orbitales moleculares activos a los orbitales virtuales, para así tener en cuenta los efectos de relajación orbital debido al acoplamiento espín órbita[78]. Para estos cálculos las bases utilizadas fueron las mismas que describimos anteriormente pero truncadas a [6*s*5*p*6*d*4*f*] para el U y [3*s*4*p*] para el F.

Los cálculos independientes del espín han sido calculados con el programa MOLCAS[134], y los dependientes del espín con una versión modificada del paquete COLUMBUS[138].

6.4. El ion U^{4+} en fase gas

Hemos realizado el estudio de los estados excitados $5f^1 6d^1$ del ion U^{4+} en fase gas. Los cálculos incorporan efectos relativistas, tanto escalares como espín órbita, por medio del uso del Hamiltoniano relativista de Wood-Boring AIMP atómico. Para representar el *core* del uranio usamos el potencial modelo relativista de *core* [Xe,4*f*]. El conjunto de base de valencia usado es (14*s*10*p*12*d*9*f*)[130], aumentada con 3 funciones *g* obtenidas por máximo solapamiento radial con el orbital atómico 5*f*. La contracción usada para dicha base es [6*s*5*p*6*d*4*f*1*g*].

Tanto la correlación electrónica como el acoplamiento espín órbita son tenidos en cuenta mediante el Hamiltoniano espín órbita con desplazamientos de estados independientes del espín, sfss, de la misma manera que en el caso del U^{4+} dopado en la red Cs_2GeF_6 del Apartado anterior 6.3.

En un primer paso independiente del espín se realiza un cálculo SA-CASSCF[137], en el cual se incluyen los efectos relativistas escalares y la correlación electrónica no dinámica dentro del conjunto de configuraciones $5f^1 6d^1$. El espacio activo resulta de la distribución de dos electrones de capa abierta ($5f^2$) en los 12 orbitales atómicos activos 5*f* y 6*d* del uranio. A estos cálculos los denominaremos CASSCF(5*f*,6*d*). La correlación dinámica la tenemos en cuenta mediante cálculos MS-CASPT2[97, 98, 107, 106], en los que correlacionamos 20 electrones de valencia ocupando los orbitales 5*d*, 6*s*, 6*p* y 5*f*/6*d*

del uranio. A estos cálculos los denominaremos MS-CASPT2(U_{20}). De esta manera obtenemos todos los términos atómicos independientes del espín, correspondientes a una configuración $5f^16d^1$: los singletes 1G , 1D , 1F , 1H y 1P ; y los tripletes 3F , 3H , 3G , 3D y 3P .

En un segundo paso dependiente del espín, realizamos cálculos de interacción de configuraciones espín órbita, utilizando el Hamiltoniano espín órbita con desplazamientos de estados independientes del espín, usando un espacio de interacción de configuraciones menor que en el primer paso independiente del espín, y truncando la base del uranio a $[6s5p6d4f]$. Así, obtenemos los términos atómicos espín órbita correspondientes a una configuración $5f^16d^1$.

6.4.1. Análisis de solapamiento

En este trabajo hemos realizado la correspondencia entre los términos del ion libre U^{4+} y los términos del defecto $(UF_6)^{2-}$ en la red Cs_2GeF_6 de la configuración $5f^16d^1$, en la que estimamos el porcentaje aproximado de términos del ion libre que presentan los términos del defecto en red, como describimos a continuación.

Para estimar la correspondencia entre los términos del ion libre U^{4+} y los términos del defecto $(UF_6)^{2-}$ en la red, proyectamos las funciones de onda $5f^16d^1$ de éste, $\Phi^{(UF_6)^{2-}}(iSM_S\Gamma_\gamma)$, sobre las funciones de onda $5f^16d^1$ del ion libre, $\Phi^{U^{4+}}(jSM_SLM_L)$ de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \Phi_{ca}^{(UF_6)^{2-}}(iSM_S\Gamma_\gamma) = \\ = \sum_{jLM_L} |\Phi_{ca}^{U^{4+}}(jSM_SLM_L)\rangle \times \left\langle \Phi_{ca}^{U^{4+}}(jSM_SLM_L) \mid \Phi_{ca}^{(UF_6)^{2-}}(iSM_S\Gamma_\gamma) \right\rangle + \quad (6.3) \\ + \text{residuo} \end{aligned}$$

En la expresión anterior, los subíndices *ca* indican que la proyección, y por tanto los solapamientos en dicha ecuación, son calculados integrando únicamente las partes de capa abierta (*ca*) de las funciones de onda SA-CASSCF $\Phi^{(UF_6)^{2-}}(iSM_S\Gamma_\gamma)$ y $\Phi^{U^{4+}}(jSM_SLM_L)$, las cuales contienen el mismo número de electrones, 2. Para realizar este tipo de cálculo es necesario el uso de la misma base molecular para los dos tipos de funciones de onda, $\Phi^{(UF_6)^{2-}}(iSM_S\Gamma_\gamma)$ y $\Phi^{U^{4+}}(jSM_SLM_L)$, como describimos a continuación.

En primer lugar realizamos un cálculo SA-CASSCF estándar para obtener las funciones $5f^16d^1$ del defecto en la red, tal y como describimos en el Apartado 6.3, representando el *core* del uranio por el potencial modelo de *core* [Xe,4f], y el del flúor por el potencial modelo de *core* [He]. Realizamos el mismo tipo de cálculo para obtener las funciones $5f^16d^1$ del ion libre U^{4+} , pero en este caso utilizamos la misma base molecular. Para calcular los solapamientos de Ecuación (6.4), hemos combinado los orbitales

Tabla 6.2: Análisis de las funciones de onda independientes del espín $5f^16d^1$ del defecto, $\Phi^{(UF_6)^{2-}}(iST)$, en función de los términos $5f^16d^1$ del ion libre, $\Phi^{U^{4+}}(jSL)$. Los valores tabulados se corresponden con los pesos $w(jSL, iST)$ de la ecuación 6.4.

$\Phi^{U^{4+}}(jSL)$	$\Phi^{(UF_6)^{2-}}(iST)^a$									
	1^3T_{1u}	1^3T_{2u}	1^3A_{1u}	2^3T_{1u}	1^3E_u	1^3A_{2u}	2^3E_u	3^3T_{1u}	2^3T_{2u}	
3F_u	0.25	0.47				0.70		0.02	0.05	
3H_u	0.49	0.20		0.19	0.09		0.01	0.39	0.27	
3G_u	0.06	0.14	0.75	0.36	0.39		0.32	0.21	0.05	
3D_u					0.27		0.38		0.40	
3P_u	0.03			0.26				0.15		
residuo	0.17	0.19	0.25	0.19	0.25	0.30	0.29	0.23	0.23	
	1^1A_{1u}	1^1T_{1u}	1^1E_u	1^1T_{2u}	2^1T_{1u}	2^1E_u	2^1T_{2u}	1^1A_{2u}	3^1T_{1u}	
1G_u	0.82	0.55	0.39	0.22	0.08	0.22	0.01		0.06	
1D_u			0.33	0.01		0.07	0.49			
1F_u		0.15		0.51	0.20			0.77		
1H_u		0.02	0.05	0.06	0.51	0.52	0.26		0.35	
1P_u		0.10			0.01				0.37	
residuo	0.18	0.18	0.23	0.20	0.20	0.19	0.24	0.23	0.22	

^aLas funciones de onda del defecto se corresponden a cálculos a una distancia U-F=2.17Å

naturales de estas funciones ($\Phi^{(UF_6)^{2-}}(iSM_S\Gamma_\gamma)$ y $\Phi^{U^{4+}}(jSM_SLM_L)$) con representaciones AIMP de *core* [Rn] y [F] de sus orbitales inactivos, dando paso a un cálculo CI que genera las funciones de capa abierta $\Phi_{ca}^{(UF_6)^{2-}}(iSM_S\Gamma_\gamma)$ y $\Phi_{ca}^{U^{4+}}(jSM_SLM_L)$, seguido del cálculo del solapamiento entre las mismas, que nos permite estimar los pesos $w(jSL, iST)$ según:

$$w(jSL, iST) = \sum_{M_L} \left\langle \Phi_{ca}^{U^{4+}}(jSM_SLM_L) \mid \Phi_{ca}^{(UF_6)^{2-}}(iSM_S\Gamma_\gamma) \right\rangle^2 \quad (6.4)$$

los cuales indican el porcentaje aproximado de términos del ion libre que presentan los términos del defecto en la red, y que se presentan en la Tabla (6.2), calculados a una distancia $R_e=2.17\text{\AA}$, cercana a la distancia de equilibrio de los estados $5f^16d^1$.

Los valores de estos pesos tabulados en la Tabla (6.2), muestran la gran mezcla de términos del ion libre que presentan las funciones de onda $5f^16d^1$ independientes del espín del defecto en la red. Los valores de los residuos indican que la naturaleza del conjunto de configuraciones $5f^2$ es notablemente localizada, ya que estos valores son bastante bajos.

Un procedimiento análogo se realizó para obtener la correspondencia entre términos del ion libre U^{4+} y términos del defecto $(UF_6)^{2-}$ en el caso de los estados de configuración $5f^2$. El análisis de las funciones de onda $5f^2$ independientes del espín del defecto, $\Phi_{ca}^{(UF_6)^{2-}}(iSM_S\Gamma_\gamma)$, en términos de las funciones de onda $5f^2$ independien-

tes del espín del ion libre, $\Phi_{ca}^{U^{4+}}(jSM_SLM_L)$ se presenta en la referencia [27], análisis que muestra también una gran mezcla de términos del ion libre en las funciones $5f^2$ del defecto en la red.

Parte II

Resultados

Capítulo 7

Estudio quimicocuántico de la contracción lantánida en los cristales $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ln}^{3+}$

Los sólidos cristalinos iónicos dopados con iones lantánidos son materiales importantes tanto desde el punto de vista fundamental, como por sus aplicaciones tecnológicas. En los últimos años, el interés en las transiciones electrónicas de estos materiales es cada vez mayor, debido a la variedad de procesos luminiscentes en los que están involucrados los niveles electrónicos $4f^n$ y $4f^{n-1}5d^1$ de dichas impurezas[139]. Los materiales dopados con iones lantánidos dan lugar, en la mayoría de los casos, a emisiones $4f^n \rightarrow 4f^n$ en las regiones del visible y del infrarrojo, y a emisiones $4f^{n-1}5d^1 \rightarrow 4f^n$ en las regiones del UV y del azul, por lo que su aplicación como materiales fosforescentes o como láseres de estado sólido es muy interesante[140, 141, 1, 2]. Además, las transiciones intraconfiguracionales $4f^n \rightarrow 4f^n$ dan lugar a emisiones que pueden ser útiles para aplicaciones en lámparas fosforescentes ecológicas libres de mercurio, mediante procesos de emisión de fotones en cascada, también denominados procesos de *quantum cutting* [26]. Algunas de las transiciones electrónicas asociadas a las impurezas presentan una fuerte dependencia de sus parámetros estructurales, típicamente suelen depender de los valores de las distancias de equilibrio impureza-ligando, R_e , como R_e^{-5} o R_e^{-6} [142, 143, 144], como ocurre en el modelo de Judd[143] y Morrison[144]. Además, la contracción lantánida a través de la serie debe tener un impacto en las distorsiones locales del cristal y en las propiedades espectroscópicas asociadas a las impurezas. Por lo tanto, el estudio de los parámetros estructurales, es decir de las distancias de equilibrio, R_e , y las frecuencias de vibración, $\bar{\nu}_{a1g}$, es muy importante en estos materiales, tanto desde el punto de vista fundamental, como por su influencia en las propiedades espectroscópicas y por lo tanto en su posible aplicación tecnológica.

Sin embargo, hay una falta de información disponible de la geometría local de

impurezas de lantánidos, Ln, y actínidos, An, en sólidos. Así, por ejemplo, aunque la estructura electrónica de la serie de cristales de Cs₂NaYCl₆ dopados con iones Ln³⁺ ha sido estudiada muy extensamente durante décadas mediante técnicas espectroscópicas[9, 10, 11, 12, 2, 14], no hay ningún informe disponible de medidas experimentales directas sobre las distancias de enlace Ln-Cl. En este contexto, se ha puesto de manifiesto la necesidad de datos estructurales que refuercen las capacidades predictivas de modelos clásicos para cristales dopados con Ln³⁺[8]. En efecto, recientemente Bettinelli y Moncorgé[8] concluyeron que el modelo propuesto por Morrison[144], basado en las sugerencias de Judd[143] para tener en cuenta los efectos de los momentos dipolares inducidos por la polarizabilidad de los ligandos en las transiciones electrónicas $4f-5d$ de los iones lantánidos en sólidos, es útil para interpretar el comportamiento general de las transiciones electrónicas más bajas $4f-5d$ de los iones Ln³⁺ presentadas por Dorenbos a través del análisis de datos experimentales sobre unos trescientos cristales dopados con Ln³⁺[145, 146]. De acuerdo con el modelo de Judd[143] y Morrison[144], la reducción de la transición electrónica $4f-5d$ del Ln³⁺ en un cristal (Δ_{fd}), relativa a la misma transición del ion en fase gas (Δ_{fd}^0), viene dada por $\Delta_{fd}^0 - \Delta_{fd} = \sigma_2 S$, donde S viene definido por $S = \sum_i \alpha_i Z_i e^2 / R_i^6$, y σ_2 por $\sigma_2 = \langle r^2 \rangle_{4f^{n-1}5d^1} - \langle r^2 \rangle_{4f^n}$, α_i es la polarizabilidad del ligando i y Z_i es el número de ligandos a una distancia R_i del metal. Bettinelli y Moncorgé[8] revisaron las aproximaciones involucradas en el modelo y sus aplicaciones (tales como considerar que las distancias R_i no cambian al dopar el cristal, lo cual hace que el factor S sea dependiente del cristal pero independiente del lantánido), haciendo hincapié en la necesidad de refinar el modelo para poder predecir con él las posiciones energéticas de los niveles $5d$ de los iones Ln³⁺ en una gran variedad de materiales. En particular, sugirieron que podría lograrse una mejora del modelo incluyendo en S los efectos de la distorsión local producida por la impureza Ln³⁺, lo cual, sin embargo, es muy difícil de evaluar desde un punto de vista experimental, ya que para ello se requiere la utilización de técnicas EXAFS (estructura fina de absorción de Rayos-X extendida), las cuales precisan el uso de radiación sincrotrón, radiación de la que no todos los experimentales disponen.

Las distancias lantánido-ligando requeridas, pueden ser calculadas directamente mediante cálculos quimicocuánticos sobre los defectos de Ln³⁺ en una red cristalina particular, como ha sido recientemente demostrado en estudios de defectos de Pa⁴⁺ en Cs₂ZrCl₆[80], defectos de U³⁺ en Cs₂NaYCl₆[72], y defectos de U⁴⁺ en Cs₂ZrCl₆[71]. Por ésto, y por todo lo expuesto anteriormente, nos planteamos el objetivo de calcular la geometría de equilibrio del estado electrónico fundamental de la serie de cristales Cs₂NaYCl₆:(LnCl₆)³⁻. Además de proporcionar los parámetros estructurales locales (distancias de enlace, R_e , y frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$), y su variación a través de la serie lantánida, los resultados dan lugar a una interesante combinación del modelo de Judd-Morrison con los modelos *ab initio* de la química cuántica de *cluster* embebido en la red. Los cálculos permiten analizar, además, la importancia de las interacciones clásicas y mecanocuánticas entre el defecto (LnCl₆)³⁻ y su entorno cristalino, por comparación con cálculos realizados usando modelos de red más sencillos, como el de cargas puntuales (Madelung) y con cálculos en el vacío, así como una comparación de las frecuencias de vibración con datos experimentales

disponibles en cristales perfectos: $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$.

La elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ es un cristal especialmente indicado para el estudio de impurezas debido a que los iones Ln^{3+} sustituyen a iones Y^{3+} en huecos perfectamente octaédricos, y sin producir defectos de carga, lo cual permite un análisis detallado de los estados electrónicos, tanto del fundamental, como de los excitados. Las impurezas Ln^{3+} que sustituyen a iones Y^{3+} , se rodean por una primera esfera de coordinación de seis iones Cl^- , cuyas posiciones se ven directamente afectadas por la sustitución. La estructura electrónica de los estados fundamentales locales dependen de todas las interacciones electrónicas dentro del Ln^{3+} y de las interacciones de enlace entre el Ln^{3+} y los seis iones Cl^- , pero también dependen notablemente de las interacciones entre el defecto $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ y el resto del cristal. Consecuentemente, el método necesario para realizar los cálculos debe ser capaz de considerar: (i) los efectos relativistas del Ln^{3+} , (ii) la mayoría de las contribuciones de correlación electrónica dentro del defecto $(\text{LnCl}_6)^{3-}$, (iii) y los efectos clásicos y cuánticos de entorno cristalino, entre el defecto $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ y el resto del cristal iónico $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. Las tres contribuciones son tenidas en cuenta mediante el uso del Hamiltoniano AIMP de *embedded cluster* (el cual incluye los efectos relativistas y de entorno cristalino), y el uso de métodos basados en funciones de onda multiconfiguracionales que tienen en cuenta la correlación electrónica dentro de la unidad $(\text{LnCl}_6)^{3-}$.

El interés de este trabajo se centra en los cálculos de las superficies de energía potencial de los estados electrónicos fundamentales de los iones Ln^{3+} dopados en la red $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ (del Ce^{3+} al Lu^{3+}), los cuales están localizados alrededor de las impurezas Ln^{3+} . En este capítulo vamos a describir y analizar los resultados obtenidos. En el Apartado 6.2 se encuentra la descripción detallada del método utilizado para llevar a cabo los cálculos. A continuación expondremos los resultados, analizando la importancia de las interacciones entre el defecto y el entorno a partir de los resultados obtenidos con los diferentes modelos de red, y compararemos nuestros resultados con los valores experimentales disponibles. Por último dedicaremos un apartado a las conclusiones.

7.1. Distancias de equilibrio y frecuencias vibracionales

Hemos calculado las energías del estado fundamental del defecto octaédrico $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ embebido en la red $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ a un determinado número de distancias $R(\text{Ln-Cl})$ usando los métodos descritos en la Sección 6.2, representando los efectos del entorno cristalino mediante el método AIMP de *embedded cluster*. Estas superficies numéricas de energía son ajustadas a polinomios de tercer grado a partir de los cuales son obtenidas las distancias de equilibrio R_e y las frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, con una precisión de $\pm 0.001 \text{ \AA}$ y $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente[133]. El modo de respiración a_{1g} se define por la coordenada normal $Q_{a_{1g}}$, la cual viene dada

por la expresión:

$$Q_{a_{1g}} = (Z_1 - Z_4 + X_2 - X_5 + Y_3 - Y_6)/\sqrt{6} \quad (7.1)$$

donde, como ejemplo, Z_1 representa el desplazamiento del ligando Cl número 1 con respecto a su posición octaédrica de equilibrio a lo largo del eje cartesiano z ($Z_1 = z(Cl_1) - z_{equilibrio, O_h}(Cl_1)$). La frecuencia de vibración armónica $w_{a_{1g}}$ la calculamos como la segunda derivada de la energía con respecto a la coordenada normal $Q_{a_{1g}}$:

$$w_{a_{1g}} = \sqrt{\frac{1}{m_{Cl}} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q_{a_{1g}}^2} \right)} \quad (7.2)$$

En la Tabla (7.1) y en las Figuras (7.2-7.2), se presentan los resultados obtenidos para las distancias de enlace, R_e , y las frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, de los defectos (LnCl₆)³⁻ en la red Cs₂NaYCl₆, calculados sin incluir los efectos del acoplamiento espín órbita, tal y como describimos en el Apartado 6.2. Se presentan los resultados tanto a nivel CASSCF, en el que la correlación dinámica no está incluida, como a nivel CASPT2, incluyendo los efectos de la correlación dinámica.

Los efectos producidos al incluir la correlación dinámica dentro del defecto (LnCl₆)³⁻ se observan por comparación entre los cálculos AIMP a nivel CASSCF y a nivel CASPT2. La inclusión de la correlación electrónica dentro del defecto produce una pequeña reducción de unos 0.06-0.07 Å en las distancias de equilibrio, R_e , según se observa en la Tabla (7.1) y en la Figura (7.2). Se puede resumir la contracción lantánida como la diferencia entre la distancia de enlace lantánido-ligando, entre el último elemento de la serie y el primero, es decir, $R_e(\text{Lu-Cl}) - R_e(\text{Ce-Cl})$, valores que se representan en la última fila de la Tabla (7.1). La contracción lantánida es de 0.133 Å a nivel de cálculo CASSCF. Dado que los efectos de correlación electrónica dinámica aumentan al disminuir la distancia de enlace, se aprecia un aumento en la contracción lantánida como consecuencia de la correlación dinámica: de 0.133 Å pasa a 0.143 Å. En cuanto a los valores de las frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, en la Tabla (7.1) y la Figura (7.2), vemos que los efectos al incluir la correlación dinámica son prácticamente despreciables.

Los resultados muestran que la distorsión local producida por las impurezas Ln³⁺, medida como la diferencia entre las distancias de enlace Ln-Cl e Y-Cl, no es despreciable ni constante a lo largo de la serie. En la Tabla (7.1) y en la Figura (7.2) hemos incluido las distorsiones locales relativas al valor cristalográfico $R(\text{Y-Cl})=2.619$ Å de la referencia [92], y a las diferencias de radios iónicos [$r(\text{Ln}^{3+}) - r(\text{Y}^{3+})$] de las referencias [147, 148], las cuales presentan distintas pendientes y una variación de unos 0.04 Å. Cuando las distorsiones locales las referimos al valor $R_e(\text{Y-Cl})=2.579$ Å calculado en este trabajo a nivel CASPT2, la comparación de dichos valores con las estimaciones basadas en los radios iónicos revelan únicamente pendientes diferentes a lo largo de la serie, Figura (7.2). Esta variación en la pendiente indica que la contracción lantánida obtenida con las distancias de enlace calculadas es menor que la obtenida mediante

Tabla 7.1: Distancias de equilibrio, R_e , y frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, de los defectos $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{LnCl}_6)^{3-}$ calculadas a nivel CASSCF y CASPT2 usando una representación AIMP del cristal $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. Se incluyen también las distorsiones locales relativas a la distancia Y-Cl, (a) correspondiente a la estructura cristalina de la referencia[92], (b) a la calculada a nivel CASPT2, (c) además de la diferencia de radios iónicos, $r(\text{Ln}^{3+})-r(\text{Y}^{3+})$, de las referencias[147, 148]. Todos los datos en Å.

	Parámetros estructurales				Distorsión Local		
	CASSCF		CASPT2				
	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	$R_e-2.619(\text{a})$	$R_e-2.579(\text{b})$	Radio iónico(c)
Ce $-4f^1$	2.739	309	2.682	305	0.063	0.103	0.142
Pr $-4f^2$	2.728	308	2.666	306	0.047	0.087	0.121
Nd $-4f^3$	2.718	308	2.656	305	0.037	0.077	0.103
Pm $-4f^4$	2.708	308	2.642	304	0.023	0.063	0.087
Sm $-4f^5$	2.696	307	2.631	305	0.012	0.052	0.072
Eu $-4f^6$	2.692	313	2.630	313	0.011	0.051	0.058
Gd $-4f^7$	2.672	310	2.609	310	-0.010	0.030	0.046
Tb $-4f^8$	2.660	308	2.595	309	-0.024	0.016	0.031
Dy $-4f^9$	2.650	306	2.584	310	-0.035	0.005	0.016
Ho $-4f^{10}$	2.637	306	2.571	309	-0.048	-0.008	0.002
Er $-4f^{11}$	2.634	304	2.567	306	-0.052	-0.012	-0.011
Tm $-4f^{12}$	2.624	303	2.556	305	-0.063	-0.023	-0.023
Yb $-4f^{13}$	2.611	302	2.544	306	-0.075	-0.035	-0.034
Lu $-4f^{14}$	2.606	302	2.539	305	-0.080	-0.040	-0.044
Lu-Ce	-0.133		-0.143				

radios iónicos. Esta sobrestimación basada en el cálculo por radios iónicos se ha visto también en otros compuestos, como el cristal $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ [28]. Este resultado ha sido interpretado como consecuencia del cambio en el enlace cuando pasamos del primer elemento de la serie lantánida al último[149].

Las longitudes de enlace calculadas son útiles para discutir las suposiciones que normalmente se asumen al usar el método empírico de Judd[143] y Morrison[144] en análisis y predicciones de las transiciones $4f \rightarrow 5d$ en cristales dopados con iones Ln. Una de las suposiciones asumidas al aplicar el método, es considerar que la distancia de enlace entre el Ln y los ligandos en un cristal determinado es independiente del ion Ln. Así, el factor S , $S = \sum_i \alpha_i Z_i e^2 / R_i^6$, el cual presenta dependencia del ligando a través de su polarizabilidad, α_i , pasa a ser únicamente dependiente del cristal, al asumir que la distancia R_i , $R_e(\text{Ln-Ligando})$, no varía al cambiar el Ln que estemos considerando para un determinado cristal. Con los resultados obtenidos en este trabajo podemos mostrar que la variación del factor S a lo largo de la serie lantánida para

un determinado cristal, puede ser de hasta un 39 %. En el caso del cristal del presente trabajo, $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, $S(\text{Ln})/S(\text{Ce})=[R_e(\text{Ce-Cl})/R_e(\text{Ln-Cl})]^6$. Teniendo esto en cuenta, los resultados obtenidos por Dorenbos en la referencia [145], en la que presentaba un análisis de datos experimentales de las transiciones electrónicas más bajas $4f\text{-}5d$ de los iones Ln^{3+} en unos trescientos cristales, concluyendo que la reducción del nivel $5d$ en un cristal determinado, $\Delta_{fd}^0 - \Delta_{fd} = \sigma_2 S$, parecía ser igual para todos los iones Ln^{3+} en un margen de $\pm 600 \text{ cm}^{-1}$ [145], podría indicar que el significativo aumento de S a lo largo de la serie es compensado por una también significativa reducción de σ_2 .

7.2. Efectos del entorno

Hemos optimizado la geometría del defecto $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ mediante representaciones más simples del cristal $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, cálculos en el vacío y cálculos de cargas puntuales (*Madelung*), para determinar los efectos de las interacciones clásicas y mecanocuánticas entre el defecto $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ y el cristal.

Los cálculos en el vacío son realizados mediante el Hamiltoniano de la Ecuación (6.2) después de restarle todo el potencial AIMP de red:

$$\hat{H}_{spin-free}^{vacio} = \hat{H}_{spin-free}^{AIMP} - \sum_{i=1}^{N_{val}^{clus}} \sum_{\xi \in red}^{N_{ion}^{red}} \hat{V}_{\xi-ion}^{emb-AIMP}(i). \quad (7.3)$$

Para los cálculos denominados de *Madelung*, usamos el mismo Hamiltoniano de la Ecuación (6.2) pero en este caso excluyendo todos los términos mecanocuánticos del potencial de red AIMP de la Ecuación (3.65):

$$\hat{H}_{spin-free}^{Madelung} = \hat{H}_{spin-free}^{AIMP} - \sum_{i=1}^{N_{val}^{clus}} \sum_{\xi \in red}^{N_{ion}^{red}} \left[\hat{V}_{\xi-ion}^{emb-AIMP}(i) - \frac{Q_{\xi}}{r_{\xi i}} \right]. \quad (7.4)$$

Los términos mecanocuánticos excluidos son: Una aproximación al potencial de Coulomb de corto alcance, el cual representa la corrección al modelo de cargas puntuales, ya que tiene en cuenta la distribución espacial de la densidad de carga del ion. Una aproximación al operador de intercambio, el cual se deriva del hecho de que el producto generalizado de funciones de onda debe cumplir los principios de antisimetría con respecto al intercambio de electrones entre el defecto y los iones de la red. Y por último, el operador de proyección, el cual previene que las funciones de onda del defecto colapsen en el ion ξ .

Los efectos del entorno cristalino se pueden analizar por comparación entre los resultados en el vacío y los resultados de cargas puntuales, de lo cual pueden extraerse los efectos de las interacciones clásicas del entorno cristalino, y por comparación entre los resultados de cargas puntuales con los resultados AIMP, lo cual permite deducir

los efectos mecanocuánticos entre el defecto y el cristal que le rodea, todo ello a nivel de cálculo CASSCF.

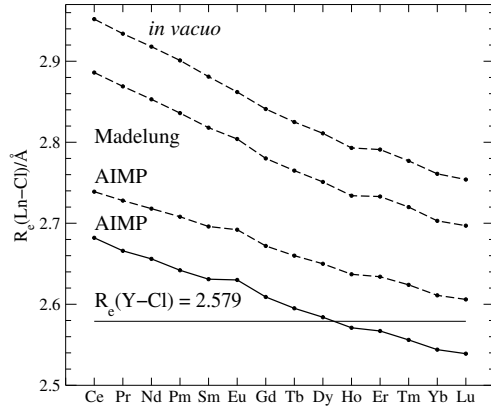


Figura 7.1: Distancias de enlace Ln-Cl de los defectos $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{LnCl}_6)^{3-}$, calculadas a nivel CASSCF (líneas de rayas) usando como modelos de red: *in vacuo*, *Madelung*, y AIMP. Los resultados AIMP para la serie $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{LnCl}_6)^{3-}$ y para $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{YCl}_6)^{3-}$ calculados a nivel CASPT2, también están representados (líneas sólidas). Todas las distancias en Å.

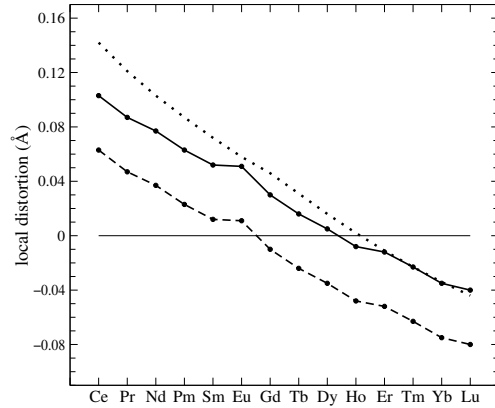


Figura 7.2: Distorsiones locales producidas por las impurezas Ln^{3+} en la red $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, calculadas como la diferencia $R_e(\text{Ln-Cl}) - R_e(\text{Y-Cl})$ usando el potencial de red AIMP a nivel CASPT2 (líneas sólidas), calculadas con respecto a la distancia cristalográfica $R(\text{Y-Cl}) = 2.619 \text{ Å}$ de la referencia[92] (líneas de rayas), y estimada por diferencias de radios iónicos, $r(\text{Ln}^{3+}) - r(\text{Y}^{3+})$, de las referencias[147, 148] (líneas de puntos).

Como muestran la Tabla (7.2) y la Figura (7.2), los efectos del entorno cristalino producen una disminución considerable en las distancias de enlace. El potencial de red clásico de *Madelung* reduce los valores de las distancias de enlace R_e entre 0.09-0.06 Å; los términos de interacción mecanocuántica incluidos en los resultados AIMP producen una disminución mayor en las R_e , de 0.13-0.09 Å, a lo largo de la serie. En ambos casos, los efectos de red son menores al reducirse la distancia de enlace, de lo cual resulta que la contracción lantánida disminuye al incluirlos (como se aprecia en la Tabla (7.2) y en la Figura (7.2)). Así, los efectos de red sobre la contracción lantánida, son de signo opuesto a los efectos de la correlación dinámica, como discutimos en el Apartado anterior 7.1.

También son importantes los resultados de las frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, de los estados fundamentales de los defectos $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{LnCl}_6)^{3-}$, los cuales aparecen en la Tabla (7.2) y en la Figura (7.2). El resultado más notable es que los efectos del entorno en las frecuencias de vibración son mucho mayores que los efectos de correlación electrónica dentro del defecto, Figura (7.2), dando lugar a un

Tabla 7.2: Distancias de equilibrio y frecuencias de vibración totalmente simétricas de los defectos $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6\text{:}(\text{LnCl}_6)^{3-}$ calculadas a nivel CASSCF. Los efectos del cristal son despreciados (*in vacuo*), o representados mediante cargas puntuales (*Madelung*), o potenciales modelo *ab initio* (AIMP).

	Distancia de equilibrio, R_e			Frecuencias de vibración, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$		
	<i>in vacuo</i>	Madelung	AIMP	<i>in vacuo</i>	Madelung	AIMP
Ce-4f ¹	2.952	2.866	2.739	192	215	309
Pr-4f ²	2.934	2.869	2.728	193	216	308
Nd-4f ³	2.918	2.853	2.718	198	220	308
Pm-4f ⁴	2.901	2.836	2.708	200	223	308
Sm-4f ⁵	2.881	2.818	2.696	202	226	307
Eu-4f ⁶	2.862	2.804	2.692	207	232	313
Gd-4f ⁷	2.841	2.780	2.672	205	231	310
Tb-4f ⁸	2.825	2.765	2.660	206	232	308
Dy-4f ⁹	2.811	2.751	2.650	205	232	306
Ho-4f ¹⁰	2.793	2.734	2.637	206	233	306
Er-4f ¹¹	2.791	2.733	2.634	207	233	304
Tm-4f ¹²	2.777	2.720	2.624	208	234	303
Yb-4f ¹³	2.761	2.703	2.611	206	233	302
Lu-4f ¹⁴	2.754	2.697	2.606	210	235	302
Lu-Ce	-0.198	-0.169	-0.133			

incremento bastante notable en las frecuencias al incluirlos. Además, es importante resaltar que los efectos mecanocuánticos del entorno son mucho mayores que los efectos de entorno clásicos (*Madelung*), y son más pronunciados según nos movemos hacia la izquierda en la serie, desde el Lu al Ce. Más detalladamente observamos que los efectos clásicos de Madelung incrementan las frecuencias en unos 23-25 cm⁻¹ desde el Ce al Lu, mientras que los efectos mecanocuánticos producen un incremento de unos 94-67 cm⁻¹. Estos incrementos se correlacionan con los producidos por los efectos del entorno en las distancias de equilibrio que describimos anteriormente. El impacto de los términos mecanocuánticos del *embedding* (corrección al modelo de carga puntual, inclusión del intercambio y de independencia lineal) sobre el enlace en los defectos $(\text{LnCl}_6)^{3-}$; en sus distancias de equilibrio R_e , y sus frecuencias de vibración totalmente simétricas $\bar{\nu}_{a_{1g}}$; queda reflejado en las discusiones anteriores y coincide con experiencias previas[50, 93]. La falta de estos términos permite que las densidades electrónicas del defecto colapsen en el entorno, dando lugar a distancias de enlace demasiado largas, y a frecuencias de vibración demasiado bajas. Esto es así, a pesar de tratarse de cristales iónicos. En consecuencia el uso de modelos clásicos debe ser evitado.

Teniendo en cuenta los efectos del entorno tanto sobre las distancias de enlace

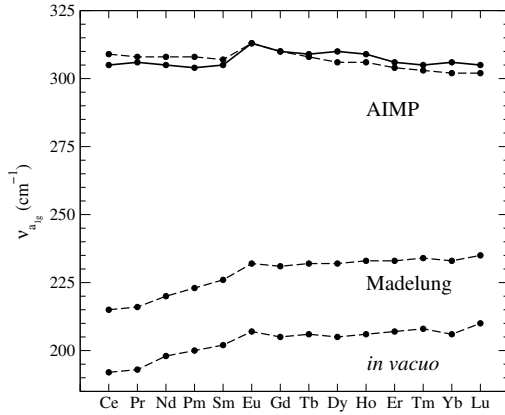


Figura 7.3: Frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, de los defectos $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ en la red $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, calculadas a nivel CASSCF (líneas de rayas) despreciando los efectos del cristal (*in vacuo*), representando el cristal mediante cargas puntuales (*Madelung*), y mediante potenciales modelo *ab initio* (AIMP). También se presentan los resultados de cálculos AIMP a nivel CASPT2 (líneas sólidas).

como sobre las frecuencias vibracionales y su variación a lo largo de la serie, podemos concluir que: (i) los efectos del entorno contribuyen intensamente a fortalecer el enlace Ln-Cl, ya que produce un acortamiento en las distancias de enlace y un aumento en las frecuencias de vibración del modo de tensión totalmente simétrico, (ii) los términos mecanocuánticos del *embedding* tienen un mayor impacto en el enlace que los términos de Madelung, y (iii) las interacciones mecanocuánticas entre el defecto y su entorno son más fuertes según nos movemos hacia la izquierda en la serie, desde el Lu hasta el Ce, lo cual se corresponde con el hecho de que las distancias entre los ligandos del defecto y los iones del entorno cristalino son cada vez menores.

7.3. Comparación con valores experimentales disponibles

Como hemos comentado anteriormente, no hay, que sepamos, resultados experimentales de distancias Ln-Cl en la serie $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ln}^{3+}$. Solamente hay datos experimentales disponibles de las frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, para los estados electrónicos fundamentales de los cristales $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ln}^{3+}$, en el caso del Ce^{3+} y el Pr^{3+} , los cuales han sido extraídos de las progresiones vibracionales de los espectros de emisión $d-f$ (desde el estado excitado $4f^15d^1 - \Gamma_{3u}$ a los estados $4f^2 - \Gamma_{4g}, \Gamma_{5g}$ en el caso del Pr^{3+}) a baja temperatura[2, 14]. Dado que los efectos del acoplamiento espín órbita en las frecuencias de vibración son despreciables, es posible comparar estos valores con los nuestros; esta comparación es muy satisfactoria, como puede verse en la Tabla (7.3) y Figura (7.3), y pone de manifiesto la precisión de los métodos utilizados en este trabajo.

El resto de los valores experimentales que mostramos, corresponden a los cristales

Tabla 7.3: Frecuencias vibracionales totalmente simétricas de los defectos $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{LnCl}_6)^{3-}$ calculadas a nivel CASSCF y CASPT2, usando en todos los casos la representación AIMP del cristal $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. Valores experimentales correspondientes al espectro de emisión a baja temperatura de los cristales dopados $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ln}^{3+}$ (referencias[2, 14]), a Raman vibracional (referencias[150, 151, 152, 153, 154]) y a espectros magnéticos y de dicroísmo circular (referencias[155, 156]) para los cristales perfectos $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$. Todos las frecuencias en cm^{-1} .

	Teórico		Experimental			
	CASSCF	CASPT2	$\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ln}^{3+}$	$\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$		
				Referencias		
				[154]	[150, 151]	[152, 153] [155, 156]
Ce-4f ¹	309	305	300 ^a		279	279
Pr-4f ²	308	306	298 ^b			282
Nd-4f ³	308	305		277 ^c	284.5	285
Pm-4f ⁴	308	304				
Sm-4f ⁵	307	305			287	287
Eu-4f ⁶	313	313		302		290
Gd-4f ⁷	310	310				290
Tb-4f ⁸	308	309		298	292.5	292 302
Dy-4f ⁹	306	310			295	295
Ho-4f ¹⁰	306	309			294	297
Er-4f ¹¹	304	306		296	298	297
Tm-4f ¹²	303	305		295	296	297 302
Yb-4f ¹³	302	306			299	296
Lu-4f ¹⁴	302	305				

^aReferencia [14]

^bReferencia [2]

^cReferencia [157]

perfectos $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$ y no a los dopados. Sin embargo, la comparación entre los datos experimentales del Ce^{3+} (300 cm^{-1}) [14] y el Pr^{3+} (298 cm^{-1}) [2] dopados en $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ con los datos medidos en los cristales perfectos $\text{Cs}_2\text{NaCeCl}_6$ (279 cm^{-1}) [150, 151, 158, 153] y $\text{Cs}_2\text{NaPrCl}_6$ (282 cm^{-1}) [158, 153] respectivamente, (Tabla (7.3), Figura (7.3)), hace razonable esperar que las frecuencias vibracionales medidas en el resto de los cristales perfectos $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$, sean menores que las correspondientes a los cristales dopados $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ln}^{3+}$ a lo largo de la serie. Teniendo esto en cuenta, la comparación de nuestros resultados teóricos en los cristales dopados $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ln}^{3+}$ con los valores experimentales en los cristales perfectos $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$, resulta significativa, por lo que hemos incluido en la Tabla (7.3) y en la Figura (7.3), los datos

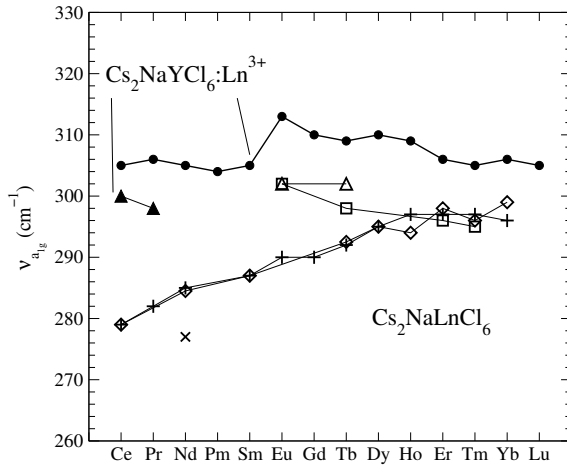


Figura 7.4: Frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, de los defectos $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{LnCl}_6)^{3-}$ (símbolos rellenos) calculadas a nivel CASPT2 representando al cristal mediante potenciales modelo *ab initio* (●) y valores experimentales correspondientes a espectros de emisión a baja temperatura de los cristales dopados $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ln}^{3+}$ (▲, referencias [2, 14]). Se incluyen también resultados para los cristales perfectos $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ correspondientes a Raman vibracional (□, referencia[154]; ×, referencia[157]; ◇, referencias[150, 151]; +, referencias[158, 153]) y a espectros f-f magnéticos a baja temperatura de absorción y de dicroísmo circular (△, referencias[155, 156]).

experimentales disponibles de los cristales perfectos $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$. Los datos experimentales producidos por Haley y Koningstein[154], Cheng y Dorain[157], Amberger *et al.* [150, 151], y Tanner *et al.* [158, 153] corresponden a Raman vibracional a baja temperatura. Los datos publicados por Schwartz *et al.* [155, 156] corresponden a espectros *f-f* de absorción a baja temperatura y de dicroísmo circular magnético. En conjunto, estos valores experimentales presentan básicamente dos tendencias a lo largo de la serie (Figura (7.3)). Mientras que los datos procedentes de Amberger *et al.* [150, 151] y Tanner *et al.* [158, 153] (símbolos ◇ y + respectivamente en la Figura (7.3)) presentan un incremento en los valores de $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ desde el Ce al Lu, los resultados producidos por Haley y Koningstein[154] (símbolo □) presentan valores descendentes desde el Eu al Tm. Nuestros resultados comparan mejor con estos últimos, ya que nuestras $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ presentan valores más altos y paralelos (desde Eu al Tm) a los obtenidos por Haley y Koningstein[154].

7.4. Conclusiones

Hemos estudiado dos propiedades estructurales de las impurezas Ln^{3+} (del Ce al Lu) en el cristal $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ las distancias de enlace Ln-Cl y las frecuencias de vibración totalmente simétrica de los defectos $(\text{LnCl}_6)^{3-}$. El método usado para tratar las interacciones Ln-Cl, incluye los efectos relativistas escalares a través del uso de potenciales efectivos de *core* Cowan-Griffin AIMP, y las interacciones de enlace, incluyendo correlación electrónica de $48+n$ ($n=1$ a 14) electrones, a través del cálculo de funciones de onda y energías a nivel CASSCF seguidos de cálculos CASPT2. Las interacciones más allá de la primera esfera de coordinación (primeros vecinos) entre el

defecto $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ y las funciones de onda Hartree-Fock congeladas que representan los iones de red externos Cs^+ , Na^+ , Y^{3+} y Cl^- , han sido modeladas mediante potenciales modelo *ab initio* AIMP de *embedding*. También hemos realizado representaciones más simples (*in vacuo* y *Madelung*) del entorno cristalino, con el objetivo de determinar la contribución de cada uno de los términos de la interacción defecto-red del Hamiltoniano de *embedded cluster* AIMP a las propiedades de enlace y su variación a lo largo de la serie lantánida. El análisis de los resultados muestra que los efectos del entorno cristalino, especialmente los efectos de naturaleza mecanocuántica, contribuyen intensamente al fortalecimiento del enlace Ln-Cl, y que las propiedades de enlace Ln-Cl son menos sensibles al entorno de red hacia la derecha en la serie desde el Ce al Lu. Los efectos de correlación electrónica dentro del defecto sobre las distancias de enlace son significativos, provocando una reducción en los valores de las mismas, siendo estos efectos mayores al avanzar del Ce al Lu, mientras que son prácticamente despreciables sobre las frecuencias de vibración, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$. La comparación entre los valores calculados y los valores experimentales disponibles de las frecuencias de vibración en los cristales dopados $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ y $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Pr}^{3+}$ es muy satisfactoria. También se presenta y discute la comparación con los datos experimentales disponibles en las redes perfectas $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$, los cuales presentan diferentes variaciones hacia la derecha en la serie. Uno de los objetivos importantes de este trabajo es obtener una respuesta, desde un punto de vista teórico e independiente, a los comentarios de recientes trabajos experimentales[8]: Las distancias de enlace calculadas que se presentan en este trabajo pueden ser útiles para incluir explícitamente las distorsiones locales que producen los iones Ln^{3+} en la red $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ en el factor estructural del modelo de Judd-Morrison para las transiciones $4f \rightarrow 5d$.

Capítulo 8

Estructura y espectroscopía de defectos de U^{4+} en Cs_2GeF_6 . Estados locales y excitones atrapados en la impureza

Los elementos actínidos generan un gran interés, no sólo desde el punto de vista científico y tecnológico, sino también desde un punto de vista de interés social, debido a su naturaleza radioactiva, y por lo tanto, a sus implicaciones en el desarrollo de energía nuclear, así como el tratamiento y gestión de los residuos que generan y su impacto medioambiental. Todo esto ha contribuido a reconocer la necesidad de un estudio a nivel fundamental de estos elementos y los compuestos que forman, para así obtener un mayor conocimiento de su naturaleza y sus propiedades.

Por otra parte, al igual que ocurre con las impurezas de iones lantánidos en cristales, las propiedades espectroscópicas de impurezas de actínidos no radioactivos en cristales, tienen un gran interés por sus aplicaciones tecnológicas. La luminiscencia de frecuencia aumentada (*upconversion*) es un ejemplo de dichas propiedades ópticas, en la que la absorción de fotones de baja energía por la impureza, seguida por diferentes mecanismos de transferencia de energía involucrando a un cierto número de estados electrónicos metaestables, da lugar a una emisión de mayor energía. La luminiscencia de frecuencia aumentada ha sido ampliamente estudiada entre iones lantánidos en cristales, pero también un número creciente de trabajos involucran a otro tipo de impurezas, tales como los iones actínidos[159, 160, 161, 162, 163, 164, 165]. Se han descrito varios mecanismos de aumento de frecuencia, pero sea cual sea el tipo de mecanismo que tiene lugar, involucra a estados electrónicos excitados de altas energías. En el caso de los iones actínidos, estos estados excitados son no sólo los estados excitados del conjunto de configuración $5f^n$, sino también los niveles excitados de mayor energía $5f^{n-1}6d^1$ de las impurezas.

Las energías relativas de los conjuntos de configuraciones $5f^n$ y $5f^{n-1}6d^1$ son también responsables de que se originen otras propiedades espectroscópicas importantes, como son los procesos de emisión en cascada o de emisión láser $5f^{n-1}6d^1 \rightarrow 5f^n$, importante, este último, en el campo de los láseres de estado sólido en la región del UV[19]. La emisión en cascada, también llamada emisión por corte de frecuencia (*quantum cutting*), es importante en la fabricación de lámparas fosforescentes ecológicas libres de mercurio, basadas en descarga de Xe, en las que después de excitar el material con un fotón de alta energía, se obtiene la emisión de más de un fotón en la región del visible. El primer material que se investigó a este efecto fue el cristal YF_3 dopado con iones Pr^{3+} [22, 166, 23], más tarde, este tipo de proceso se observó también en otros materiales de Pr^{3+} dopado en fluoruros[26]. Este proceso fue descrito[26] como el resultado de varias emisiones $4f^2 \rightarrow 4f^2$ que ocurren en dos pasos. Primero se excita el material a sus estados electrónicos de alta energía $4f^15d^1$. Después, se produce la emisión $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$ originada en el multiplete 1S_0 del ion libre Pr^{3+} , seguida por la emisión $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$. Para que tengan lugar dichas emisiones, es necesario que la banda $4f^15d^1$ se encuentre energéticamente por encima del nivel más alto de la configuración $4f^2$ emparentado con el término 1S_0 del ion libre. Dado que se comprobó que el primer paso de la emisión de fotones en cascada en los materiales de fluoruros dopados con Pr^{3+} , $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$, ocurre en la región del ultravioleta, el interés se trasladó al estudio de materiales de fluoruros dopados con U^{4+} ($5f^2$), isoelectrónico al Pr^{3+} , siendo estos materiales más interesantes como posibles materiales fosforescentes, debido a que su emisión se esperaba que ocurriese en la región del visible[21].

El que estos materiales den lugar a emisión $5f \rightarrow 5f$ en cascada o a emisión láser $5f^{n-1}6d^1 \rightarrow 5f^n$ depende de la estructura electrónica de los conjuntos de configuración $5f^n$ y $5f^{n-1}6d^1$. Cuando el nivel más alto en energía del conjunto de configuración $5f^2$, emparentado con el 1S_0 , se encuentra inmerso dentro de la banda de estados $5f^16d^1$, y el nivel más bajo de dicha banda está bien separado del resto de estados de configuración $5f^2$, puede obtenerse luminiscencia $5f^16d^1 \rightarrow 5f^2$ intensa y rápida en la región del UV después de excitar el sistema a altas energías[20, 19]. Si por el contrario el nivel $5f^2-^1S_0$ se encuentra por debajo del conjunto de estados de configuración $5f^16d^1$ y cercano a ellos en energía, puede obtenerse decaimiento no radiativo hasta el nivel 1S_0 , desde el cual se producirían las emisiones $5f^2 \rightarrow 5f^2$ en cascada en la región del visible.[19] El que se de uno u otro proceso depende de las posiciones relativas de los conjuntos de ambas configuraciones, del rango de energías de los mismos, y del número de separaciones (*gaps*) de energía entre los numerosos estados excitados, lo cual depende de las interacciones entre la impureza y el cristal, y de los acoplamientos espín órbita en los niveles del ion libre, por lo tanto depende de la elección del cristal en el cual será dopado el U^{4+} . Así, diferentes elecciones del cristal, darán lugar a estructuras electrónicas de los niveles de la impureza diferentes, por lo que los materiales presentarán distintos tipos de propiedades espectroscópicas. Un ejemplo de la importancia de la estructura que presenten los niveles de la im-

¹Tal y como se hace en la literatura referida, se asocia la transición entre estados del cristal con la transición entre estados del ion libre dominantes, usando para éstos la (dudosa) nomenclatura $^{2S+1}L_J$, de la cual el único buen número cuántico es J.

pureza se pone de manifiesto en las diferentes propiedades ópticas que presenta el U^{4+} dopado en dos materiales de fluoruros diferentes: el $LiYF_4$ y el YF_3 . En el caso del $LiYF_4$ el nivel más bajo del conjunto de configuración $5f^16d^1$ se encuentra por debajo del nivel más alto de la configuración $5f^2$, 1S_0 , mientras que en el caso del YF_3 este esquema de niveles es el opuesto, es decir, el 1S_0 se encuentra por debajo del conjunto de configuración $5f^16d^1$. Consecuentemente, y de acuerdo con lo que hemos descrito anteriormente, el cristal $LiYF_4:U^{4+}$ presenta fuerte luminiscencia en la región del UV, debido a las transiciones interconfiguracionales $5f^16d^1 \rightarrow 5f^2$, después de ser excitado a altas energías[20, 19]. Sin embargo, al ser excitado a los niveles $5f^16d^1$, el cristal $YF_3:U^{4+}$ presenta luminiscencia de líneas estrechas que se corresponde con emisiones intraconfiguracionales $5f^2 \rightarrow 5f^2$ desde el nivel 1S_0 [21]. Todo esto muestra que la descripción y el estudio de los niveles de energía $5f^n$ y $5f^{n-1}6d^1$ en materiales dopados con impurezas de iones An^{4+} es muy importante, ya que de ellos depende qué tipo de propiedades ópticas presenten. A pesar de esto, recientemente, Kirikova *et al.* [19] destacaron el escaso número de trabajos sobre luminiscencia $5f^{n-1}6d^1 \rightarrow 5f^n$, y la falta de cálculos teóricos sobre las posiciones energéticas de los niveles de las configuraciones electrónicas $5f^{n-1}6d^1$ de actínidos tetravalentes dopados en cristales iónicos.

Teniendo todo esto en cuenta, y motivados por los trabajos experimentales sobre impurezas de Pr^{3+} y U^{4+} mencionados anteriormente[26, 20, 19, 21], decidimos un objetivo importante de esta tesis: llevar a cabo un estudio teórico detallado de la estructura y la espectroscopia de un nuevo material: el cristal $Cs_2GeF_6:U^{4+}$. Este estudio deberá permitir determinar la potencialidad de este material como emisor en cascada en el visible o, por el contrario, como láser de estado sólido en el UV.

Optamos por el cristal Cs_2GeF_6 por varias razones. Primero, es de esperar que los ligandos fluoruros produzcan menores reducciones de la energía de los estados de configuración $5f^16d^1$ del ion libre con respecto al conjunto de estados $5f^2$ en comparación con ligandos más polarizables como pueden ser los cloruros o bromuros, lo cual da lugar a estados excitados $5f^16d^1$ del cristal de alta energía[143, 144, 8]. Además, la diferencia de energía entre la bandas de valencia y de conducción (*band gap*) de los fluoruros es muy grande, lo cual permite el estudio de estados electrónicos cuyas energías se encuentran en la región del UV/VUV, región en la que el cristal perfecto aún es transparente. Por otra parte, en los cristales en los que se ha investigado la potencialidad de los defectos de U^{4+} como materiales emisores en cascada en la región del visible, o como láseres sintonizables de estado sólido en la región del UV[20, 167, 19, 21, 168] ($LiYF_4$ y YF_3), las impurezas de U^{4+} se sitúan en posiciones de baja simetría, sustituyendo a los iones Y^{3+} y creando defectos cargados con números de coordinación altos (8 y 9 respectivamente)[20, 167, 19, 21, 168]. La necesidad de compensar la carga creada da lugar a diferentes tipos de defectos locales, cuyas estructuras y distribuciones a lo largo del cristal son difíciles de determinar, y cuyas propiedades espectroscópicas se suman dando lugar a espectros muy complejos.

En el cristal Cs_2GeF_6 , los iones U^{4+} se integran como impurezas sustituyendo

a iones Ge^{4+} , creando defectos $(UF_6)^{2-}$ neutros, lo cual evita la necesidad de compensaciones de carga y, por tanto, de la formación de diferentes tipos de defectos, lo cual hace que la interpretación experimental y la investigación teórica sea mucho más simple. Además, la alta simetría que presenta este cristal permite que la impureza se aloje en posiciones de alta simetría octaédrica, lo cual garantiza reglas de selección restrictivas que simplifican la interpretación de las señales de los espectros, pudiendo este sistema ser usado como modelo de alta simetría útil para entender los materiales más complejos mencionados antes.

Por otra parte, el cristal cúbico Cs_2GeF_6 se utilizó para dopar metales de transición tetravalentes como Mn^{4+} [169], Os^{4+} [170] y Pt^{4+} [171], donde se comprobó que el cristal provoca un campo octaédrico muy fuerte sobre sus estados d^n . Así, este cristal es adecuado para estudiar los defectos de U^{4+} en el campo fuerte creado por los fluoruros en coordinación octaédrica. Sin embargo, la gran diferencia de radios iónicos entre la impureza U^{4+} y el ion al que ésta sustituye, Ge^{4+} , estimada en unos 0.44\AA [172, 147], hacía dudar sobre la posibilidad de síntesis del material dopado. Sin embargo, dado que, por una parte las unidades GeF_6 están separadas entre sí 9.021\AA en las direcciones del enlace Ge-F, direcciones (100), (lo cual permite la distorsión necesaria del enlace que producen los defectos $(UF_6)^{2-}$ en dichas direcciones) y, por otra, que se ha encontrado que, sistemáticamente, la distorsión producida por impurezas es inferior a la predicha por la diferencia de radios iónicos, decidimos impulsar la síntesis y estudio experimental del $Cs_2GeF_6:U^{4+}$ en el contexto de una colaboración con el grupo del Prof. M. Karbowiak paralela a nuestro trabajo teórico. Esta colaboración permitió demostrar, como describiremos más adelante, que la síntesis de defectos de U^{4+} en Cs_2GeF_6 es posible [28], como lo es la observación de su espectro de absorción $5f^2 \rightarrow 5f^16d^1$ experimental.

La descripción de los detalles de los cálculos realizados en el U^{4+} dopado en el cristal Cs_2GeF_6 , se encuentran en el Apartado 6.3. En primer lugar hemos llevado a cabo el estudio de la estructura electrónica del conjunto de configuración $5f^2$ del cristal $Cs_2GeF_6:U^{4+}$, así como el análisis de las energías de dicho niveles, lo cual ha permitido sugerir cuáles son los posibles niveles $5f^2$ luminiscentes. El cristal $Cs_2GeF_6:U^{4+}$ se desecha como posible material fosforescente basado en emisiones en cascada iniciadas en el nivel $5f^2$ de mayor energía, emparentado con el estado 1S_0 del ion libre U^{4+} . Debido a esto, decidimos realizar un estudio detallado de la estructura electrónica del conjunto de configuración $5f^16d^1$, cuyos niveles más bajos en energía, pertenecientes al conjunto de configuración $5f^16d(t_{2g})^1$, podrían ser los responsables de absorción intensa en el UV y de emisión láser. Así, calculamos el espectro de absorción UV $5f^2 \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1$, el cual mostró la existencia de una banda ancha e intensa a una energía aproximada de 38000 cm^{-1} (en acuerdo con el espectro de absorción experimental obtenido por el grupo del Prof. M. Karbowiak), la cual se asigna a la transición electrónica $5f^2 - 1A_{1g} \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1 - 1T_{1u}$. Además, se muestra también que el nivel de menor energía del conjunto de configuración $5f^16d(t_{2g})^1$ se encuentra separado del nivel $5f^2$ más cercano por una diferencia de energía grande, lo cual debería dar lugar a un decaimiento no radiativo poco eficiente, y una emisión eficiente en el

UV. Por todo esto, decidimos realizar el cálculo del espectro de emisión $5f^16d(t_{2g})^1 \rightarrow 5f^2$ de este material, así como su tiempo de vida media de emisión espontánea. Los resultados de este estudio señalan al material $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ como un potencial láser UV de estado sólido.

Durante el estudio de los conjuntos de configuración $5f^16d(t_{2g})^1$ y $5f^16d(e_g)^1$, surgió, de manera inesperada, un conjunto de estados de gran interés, a energías intermedias entre el conjunto $5f^16d(t_{2g})^1$ y el $5f^16d(e_g)^1$. Dichos estados presentan una naturaleza muy deslocalizada, cuya configuración predominante es $5f^17s^1$, y pueden identificarse con los denominados excitones atrapados en la impureza, descritos por McClure y Pédrini en materiales similares. La descripción microscópica de este tipo de estados ha sido, hasta el momento, muy ambigua, en términos de un par enlazado electrón-hueco. En esta tesis presentamos una caracterización microscópica detallada de los excitones atrapados en la impureza $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$, la cual revela la potencialidad de los orbitales difusos de impurezas de elementos f para actuar como trampas electrónicas, las cuales tienen un impacto en la luminiscencia de estos materiales.

En el último apartado de este Capítulo, Apartado 8.5, describimos los resultados del estudio quimicuántico del ion libre U^{4+} en fase gas, el cual es muy útil tanto para interpretar la espectroscopia del U^{4+} dopado en el cristal, como para establecer la calidad de las bases y del operador espín órbita utilizados, y la correlación electrónica incluida al nivel atómico. Así, en los siguientes apartados correspondientes al estudio del U^{4+} en la red Cs_2GeF_6 , utilizaremos ciertos datos obtenidos en el Apartado 8.5, por tanto nos referiremos a él cuando sea necesario.

8.1. Estudio de las transiciones 5f-5f

En este apartado damos una descripción de la estructura electrónica y la espectroscopia del conjunto de estados de los defectos $(\text{UF}_6)^{2-}$ cuya configuración predominante es $5f^2$, y discutimos cuáles son los posibles estados luminiscentes. También hacemos una comparación entre los estados $5f^2$ en los sistemas $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{U}^{4+}$ y $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$, describiendo las diferencias al pasar de ligandos de cloruro a fluoruro, lo cual nos permite proponer una explicación a por qué el proceso de aumento de frecuencia (*upconversion*) observado en el cristal $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{U}^{4+}$ no ocurre en $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$. Por último, utilizamos los resultados del sistema $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ obtenidos en este trabajo para proponer una justificación de por qué no es eficiente la emisión en cascada en el sistema $\text{YF}_3:\text{U}^{4+}$.

8.1.1. Estructura electrónica de los estados de configuración $5f^2$: niveles luminiscentes

Hemos calculado las superficies de energía potencial de los 40 niveles espín órbita $5f^2$ del sistema $Cs_2GeF_6:U^{4+}$ usando los métodos descritos en la Sección 6.3. De dichas superficies de potencial, y siguiendo el procedimiento de la referencia [133], hemos obtenido las distancias de equilibrio U-F, R_e , y las frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, así como las transiciones de energía mínimo-mínimo, T_e , las cuales deben ser muy próximas a las transiciones entre orígenes electrónicos (*zero-phonon*). Todos estos resultados están incluidos en la Tabla (8.1), en la que también se incluye el análisis de las funciones de onda espín órbita del defecto, en términos de las funciones de onda independientes del espín iST a la distancia $R_e(U-F)=2.17\text{\AA}$.

El conjunto de estados $5f^2$ está formado por superficies de energía potencial paralelas, cuyos valores de distancias de equilibrio, R_e , y frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, son muy parecidos para todos los estados, siendo sus valores promedio $2.174\pm0.005\text{\AA}$ y $563\pm6\text{ cm}^{-1}$ respectivamente.

En la Tabla (8.1) se puede observar el efecto que provoca el campo cristalino en el estado fundamental 3H_4 del U^{4+} , el cual se desdobra en el cristal en el estado fundamental $1A_{1g}$ y los estados excitados $1T_{1g}$, $1E_g$ y $1T_{2g}$, dando lugar a un desdoblamiento total de unos 4300 cm^{-1} . El campo cristalino también es el responsable de la existencia de una mezcla muy grande de los componentes cristalinos en los niveles más altos de energía del U^{4+} , tal y como se presenta en la Sección 6.4.1, lo cual provoca la desaparición de los *gaps* de energía existentes en el ion libre (4200 cm^{-1} entre el 3H_4 y el 3F_2 , y 4900 cm^{-1} entre el 3H_6 y el 1D_2) [173, 174]. Dicha mezcla hace que la correspondencia entre los niveles del cristal con los niveles del ion libre U^{4+} sea muy complicada.

Debido a la mezcla de las componentes de los niveles del ion libre en el cristal, todos los estados, exceptuando el estado de mayor energía $7A_{1g}(^1S_0)$, forman un conjunto muy denso de estados muy cercanos entre sí por debajo de 32000 cm^{-1} . Dentro de este conjunto de estados existen algunos pequeños *gaps* de energías de entre 1000 y 1700 cm^{-1} (indicadas en la Tabla (8.1) por una única línea horizontal), y únicamente tres *gaps* de energía significativos (indicados en la Tabla (8.1) por dos líneas horizontales): los estados $1T_{2g}$ y $2E_g$ y los estados $9T_{1g}$ y $11T_{2g}$ están separados por unos 2500 cm^{-1} , lo cual se corresponde con aproximadamente 4.4 veces el valor de la frecuencia de vibración totalmente simétrica, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$; y los estados $8E_g$ y $12T_{2g}$ separados por un *gap* de unos 3300 cm^{-1} ($=5.9\bar{\nu}_{a_{1g}}$).

Un estudio experimental detallado de los espectros vibrónicos del U^{4+} en Cs_2ZrBr_6 realizado por Flint y Tanner [159, 175], muestra que la relajación multifonónica, que permite el decaimiento no radiativo, es más eficaz que el decaimiento radiativo, cuando el *gap* de energía por debajo de un nivel electrónico es menor que cuatro cuantos del fonón de frecuencia más alta. En dicho trabajo, los autores encuentran luminiscencia

Tabla 8.1: Resultados obtenidos mediante cálculos WB-AIMP sfss de *embedded cluster*, que incluyen la representación del cristal Cs_2GeF_6 por potenciales modelo AIMP, la correlación de 68 electrones de valencia y efectos relativistas, incluido el acoplamiento espín órbita. Se incluyen las distancias de enlace U-F, R_e , en Å, las frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, en cm^{-1} , las energías de transición mínimo a mínimo, T_e , en cm^{-1} , y el análisis de las funciones de onda espín órbita de $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$. Se incluyen los valores medios del conjunto de estados de configuración $5f^2$ (indicado como $\langle 5f^2 \rangle$) y las desviaciones cuadráticas medias de las distancias de equilibrio, R_e , y de las frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$.

Estado	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e	Pesos de las funciones de onda independientes del espín ($> 15\%$) ^a						
$\langle 5f^2 \rangle$	$R_e=2.174\pm 0.005$		$\bar{\nu}_{a_{1g}}=563\pm 6$							
Emparentados con 3H_4										
$1A_{1g}$	2.165	564	0	(91.83)	90.43	1^3T_{1g}				
$1T_{1g}$	2.168	563	1755	(90.14)	62.75	1^3T_{1g}	19.11	1^3T_{2g}		
$1E_g$	2.170	559	2558	(87.58)	34.11	1^3T_{2g}	27.50	2^3T_{1g}	25.12	1^3T_{1g}
$1T_{2g}$	2.172	555	4262	(92.05)	69.65	2^3T_{1g}				
Emparentados con $^3F_2, ^3H_5, ^3F_3, ^3F_4, ^3H_6$										
$2E_g$	2.171	566	6776	(95.58)	55.63	2^3T_{1g}				
$2T_{2g}$	2.168	564	6923	(92.74)	55.25	1^3T_{1g}	15.63	1^3E_g		
$2T_{1g}$	2.168	556	7836	(82.48)	37.08	1^3T_{1g}	31.49	1^3T_{2g}	17.49	1^1T_{1g}
$3T_{1g}$	2.170	571	8761	(96.21)	63.89	2^3T_{1g}	30.84	1^3T_{2g}		
$3T_{2g}$	2.177	565	9475	(84.08)	32.54	2^3T_{2g}	17.47	1^3T_{1g}	16.03	3^3T_{1g}
$2A_{1g}$	2.164	563	9744	(63.66)	60.10	2^3T_{1g}	36.19	1^1A_{1g}		
$3E_g$	2.174	554	10665	(73.01)	38.56	2^3T_{2g}	24.18	1^1E_g	17.66	1^3T_{1g}
$4E_g$	2.168	567	12038	(91.37)	47.39	1^3T_{2g}	40.67	1^3T_{1g}		
$4T_{2g}$	2.172	562	12069	(76.18)	27.41	1^3T_{2g}	23.60	1^1T_{2g}	17.52	2^3T_{2g} 16.41 2^3T_{1g}
$4T_{1g}$	2.174	560	12249	(62.46)	38.72	2^3T_{2g}	37.49	1^1T_{1g}	17.41	1^3E_g
$1A_{2g}$	2.174	561	12325	(99.38)	76.53	2^3T_{2g}	22.85	1^3T_{2g}		
$5T_{2g}$	2.172	567	13336	(92.08)	42.76	1^3T_{2g}	22.11	1^3T_{1g}		
$5T_{1g}$	2.178	562	13501	(98.56)	50.29	1^3E_g	29.80	2^3T_{2g}		
$5E_g$	2.179	559	14245	(59.52)	45.26	3^3T_{1g}	34.13	1^1E_g		
$2A_{2g}$	2.175	565	14811	(95.90)	72.64	1^3T_{2g}	23.26	2^3T_{2g}		
$6T_{2g}$	2.178	559	15052	(77.50)	46.56	1^3A_{2g}	21.19	1^1T_{2g}	15.07	1^3E_g
$3A_{1g}$	2.166	545	15552	(48.08)	51.18	1^1A_{1g}	37.53	2^3T_{1g}		
$6T_{1g}$	2.175	556	16669	(75.05)	22.57	1^1T_{1g}	21.33	2^3T_{2g}	20.77	2^3T_{1g}
$7T_{2g}$	2.179	552	17246	(82.63)	30.30	3^3T_{1g}	25.37	1^3E_g		
Emparentados con $^1D_2, ^1G_4, ^3P_0, ^3P_1, ^1I_6, ^3P_2$										
$8T_{2g}$	2.173	572	18660	(44.24)	48.06	2^1T_{2g}				
$6E_g$	2.174	568	18988	(77.98)	34.87	3^3T_{1g}	34.53	2^3T_{2g}	20.30	1^1E_g
$4A_{1g}$	2.175	567	19052	(61.48)	53.74	3^3T_{1g}	34.73	2^1A_{1g}		
$7T_{1g}$	2.176	571	19204	(70.38)	59.80	3^3T_{1g}	22.06	2^1T_{1g}		
$9T_{2g}$	2.172	560	20748	(56.98)	37.92	1^1T_{2g}	29.64	1^3A_{2g}		
$7E_g$	2.177	562	21057	(37.73)	59.49	2^1E_g	21.26	4^3T_{1g}		
$5A_{1g}$	2.183	565	22399	(89.31)	85.88	4^3T_{1g}				
$8T_{1g}$	2.175	566	23718	(41.53)	59.44	2^1T_{1g}	22.86	4^3T_{1g}		
$6A_{1g}$	2.175	567	23905	(39.62)	59.50	2^1A_{1g}	38.30	3^3T_{1g}		
$10T_{2g}$	2.172	568	24252	(13.70)	85.53	3^1T_{2g}				
$3A_{2g}$	2.174	561	24729	(4.54)	95.40	1^1A_{2g}				
$9T_{1g}$	2.182	566	24903	(84.00)	76.36	4^3T_{1g}	15.42	2^1T_{1g}		
$11T_{2g}$	2.178	569	27381	(80.77)	79.21	4^3T_{1g}				
$8E_g$	2.179	566	27745	(61.15)	59.66	4^3T_{1g}	23.43	2^1E_g		
$12T_{2g}$	2.185	563	31025	(9.85)	89.31	4^1T_{2g}				
$9E_g$	2.191	561	32312	(15.79)	82.13	3^1E_g				
Emparentado con 1S_0										
$7A_{1g}$	2.177	569	46168	(6.54)	93.34	3^1A_{1g}	6.44	4^3T_{1g}		

^aPesos indicados en porcentajes y correspondientes a cálculos a la distancia $R(\text{U-F}) = 2.17$ Å. El carácter de triplete se indica entre paréntesis

desde aquellos niveles localizados sobre *gaps* de energía equivalentes a 4-7 cuantos. Si aplicamos esta regla empírica a nuestros resultados en $Cs_2GeF_6:U^{4+}$, el menor *gap* necesario para favorecer la emisión radiativa sería de $4\bar{\nu}_{a_{1g}} = 2250 \text{ cm}^{-1}$, lo cual sugiere que los estados $12T_{2g}$, $11T_{2g}$ y $2E_g$ podrían ser estados luminiscentes en este material. Además de esto, si nos fijamos en la Tabla (8.1) podemos observar que hay un cambio notable en el carácter de triplete de espín entre el nivel $12T_{2g}$, con un carácter de triplete del 9.85 %, y el nivel $8E_g$, que presenta un 61.15 % de carácter de triplete. Basándonos en las reglas de selección del espín, este hecho apoya, adicionalmente, la metaestabilidad del nivel $12T_{2g}$.

Es importante señalar la posición del nivel de mayor energía del conjunto de estados $5f^2$, el nivel $7A_{1g}$ del cristal, emparentado con el 1S_0 del ion libre U^{4+} . Este nivel se encuentra inmerso dentro de la banda de estados $5f^16d(t_{2g})^1$ (cuyos resultados presentamos en el siguiente Apartado 8.2), por lo que dicho nivel no será luminiscente, sino que la emisión se producirá desde los estados $5f^16d(t_{2g})^1$ que se encuentren a energías por debajo de él. Por lo tanto, el material $Cs_2GeF_6:U^{4+}$ no dará emisión en cascada a partir del nivel $7A_{1g}(^1S_0)$.

8.1.2. Efectos de la sustitución del ligando en los estados $5f^2$: $Cs_2ZrCl_6:U^{4+}$ vs $Cs_2GeF_6:U^{4+}$

Si comparamos los conjuntos de estados de la configuración $5f^2$ de los defectos de U^{4+} en las redes isomorfas de Cs_2ZrCl_6 [71] y Cs_2GeF_6 , podemos comprobar que los cambios producidos al sustituir los ligandos cloruro por ligandos fluoruro son considerables. La estructura local de ambos es muy diferente. La diferencia entre las distancias de enlace es de unos 0.43 \AA (para la red de cloruros $R_e = 2.605 \text{ \AA} \pm 0.003 \text{ \AA}$, mientras que para la de fluoruros $R_e = 2.174 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$). En cuanto a las frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, la correspondiente al fluoruro es mucho mayor, debido a la menor masa de los ligandos (cloruros $\bar{\nu}_{a_{1g}} = 320 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, fluoruros $\bar{\nu}_{a_{1g}} = 563 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$).

Los efectos del entorno cristalino sobre los niveles $5f^2$ del defecto $(UX_6)^{2-}$ ($X=F, Cl$) en la red de fluoruros Cs_2GeF_6 , son mucho mayores que en el caso de la red de cloruros Cs_2ZrCl_6 . El efecto sobre el desdoblamiento del nivel 3H_4 del ion libre es aproximadamente un 76 % mayor en el caso de la red de fluoruros, siendo la diferencia de energías entre el estado fundamental emparentado con el nivel 3H_4 del ion libre, $1A_{1g}$, y el excitado de mayor energía emparentado con dicho nivel, $1T_{2g}$, de 2428 cm^{-1} en el caso del cloruro, y de 4262 cm^{-1} en el caso de la red de fluoruros (Tabla (8.1)). Un efecto análogo se observa para los niveles del ion libre más altos, siendo el intervalo de energía del conjunto de estados $5f^2$ unos 6000 cm^{-1} mayor en el caso de la red Cs_2GeF_6 , tal y como puede deducirse de las siguientes diferencias de energías $T_e(9E_g; Cs_2GeF_6) - T_e(9E_g; Cs_2ZrCl_6) = 6000 \text{ cm}^{-1}$ y $T_e(7A_{1g}(^1S_0); Cs_2GeF_6) - T_e(7A_{1g}(^1S_0); Cs_2ZrCl_6) = 6300 \text{ cm}^{-1}$, y de la Figura (8.1).

Aunque todos los niveles se desplazan a energías mayores en el Cs_2GeF_6 , este

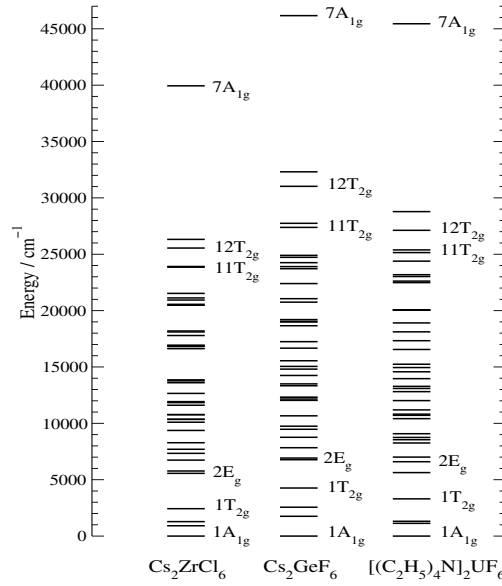


Figura 8.1: Transiciones de energía $5f^2 \rightarrow 5f^2$ de los sistemas: $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{U}^{4+}$ (Ref. [71]), $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ (Ref. [27]) y $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{UF}_6$ (Ref. [176]).

desplazamiento no es uniforme, lo cual provoca grandes cambios en el orden de los niveles entre los dos sistemas Cs_2ZrCl_6 y Cs_2GeF_6 , ver Figura (8.1). Todos los resultados descritos anteriormente coinciden con los estudios experimentales disponibles que comparan complejos de hexafluoro y hexacloro de uranio tetravalente en sólidos y en disolución [177, 176]. Son muy escasos los datos experimentales de complejos octaédricos de hexafluoruros de uranio tetravalente, probablemente debido a que la coordinación 6 es muy poco común para complejos hexafluoruro octaédricos de actínidos tetravalentes, tal y como señalan Ryan *et al.* [177], quienes presentaron la primera preparación de complejos hexafluoro octaédricos de actínidos tetravalentes, $(\text{AnF}_6)^{2-}$, siendo los actínidos U, Np y Pu. Así mismo midieron los espectros de absorción tanto en las sales sólidas $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{AnF}_6$ como en disolución. Comparando sus observaciones en los complejos de hexafluoruro con resultados anteriores de complejos hexacloro y hexabromo octaédricos, los autores concluyen que los espectros de absorción son muy sensibles al entorno químico del actínido, así como que las diferencias son mucho más marcadas cuando el cambio de ligandos va desde el F al Cl, que cuando se pasa de ligandos de Cl a ligandos de Br. Así mismo encontraron grandes desplazamientos en las transiciones hacia mayores energías en los fluoruros comparadas con las de los cloruros, los cuales no eran uniformes para todos los niveles, provocando un cambio de orden severo en las transiciones entre ambos sistemas. El trabajo de estos autores

apuntó también grandes mezclas de los grupos vibrónicos debido a las frecuencias de vibración más altas de los fluoruros. Como resultado de estos factores, muy pocas transiciones de los espectros a temperatura ambiente de los sistemas $(AnF_6)^{2-}$ pudieron ser asociadas con aquéllas procedentes de los sistemas $(AnCl_6)^{2-}$ [177], por lo que no fue posible un análisis detallado de las transiciones $5f^2 \rightarrow 5f^2$.

Otro trabajo comparativo de ligandos haluros fue el realizado por Wagner *et al.* [176]. El estudio consistió en comparar los espectros de absorción de baja temperatura de los sistemas $[(C_2H_5)_4N]_2UX_6$ ($X=F, Cl, Br, I$) y Cs_2UCl_6 .

Los autores concluyeron que el espectro del sistema $[(C_2H_5)_4N]_2UF_6$ no muestra apenas similitud con la de los otros sistemas $(UX)_6^{2-}$, y que los picos del espectro están desplazados a energías mayores. Las principales características de su espectro coinciden con las del calculado por nosotros: Los picos se desplazan a energías mayores y el rango de energía del conjunto de estados $5f^2$ se incrementa al pasar de un sistema con ligandos cloruro a ligandos fluoruro. En la Figura (8.1) hemos incluido los resultados de su ajuste de campo cristalino para el sistema $[(C_2H_5)_4N]_2UF_6$, en ella se puede comprobar que los niveles de energía y el intervalo general de energía del conjunto es comparable con nuestros resultados del sistema Cs_2GeF_6 , particularmente si se tiene en cuenta que es esperable que el campo creado por la red Cs_2GeF_6 sea mayor que el creado por la de $[(C_2H_5)_4N]_2UF_6$.

Finalmente, vamos a hacer una estimación de los errores que nuestros valores de energía mínimo a mínimo, T_e (Tabla (8.1)), pudieran tener. La estimación de los mismos la podemos hacer a partir del cálculo de desviaciones entre los valores calculados y los experimentales disponibles encontrados en la referencia [71] para el sistema $Cs_2ZrCl_6:U^{4+}$, lo cual parece razonable, ya que los métodos utilizados son básicamente los mismos. De esta manera, los errores esperados son del orden de $400-700 \text{ cm}^{-1}$ para $2E_g-7T_{2g}$, y de $1500-1700 \text{ cm}^{-1}$ para $8T_{2g}-9E_g$, todos ellos errores por sobreestimación.

8.1.3. Inhibición de la luminiscencia de frecuencia aumentada (de verde a azul) en Cs_2GeF_6

La luminiscencia debida al proceso de aumento de frecuencia (*upconversion*) del verde al azul fue observada experimentalmente en la red Cs_2ZrCl_6 dopada con U^{4+} por Xu *et al.* [162] y por Tanner *et al.* [152]. Se dieron diferentes interpretaciones que atribuían la luminiscencia de frecuencia aumentada bien al defecto de U^{4+} [162] o bien a inevitables impurezas de UO_2^{2+} en el cristal Cs_2GeF_6 [152]. Tanto las observaciones como las dos interpretaciones aparentemente conflictivas, fueron conciliadas gracias a un mecanismo de frecuencia aumentada (*upconversion*) propuesto, basado en cálculos quimicocuánticos, que puso de manifiesto la importancia de los niveles más bajos en energía del conjunto de configuración $5f^16d^1$ en el proceso [71]. De acuerdo con los cálculos, la excitación producida por un primer fotón verde (19436 cm^{-1}) sería seguida

por una relajación noradiativa a niveles de menor energía, los niveles $8T_{1g}$ y $8T_{2g}$, los cuales podrían ser los orígenes de una absorción permitida por dipolo eléctrico de un segundo fotón verde, dando lugar a transiciones $8T_{1g}/8T_{2g} \rightarrow 5f^1 6d^1$, las cuales podrían dar lugar o bien a una relajación no radiativa hasta niveles altos $5f^2$ de la impureza de U^{4+} , emitiendo ésta en el azul, o bien a una transferencia de energía desde el estado más bajo $5f^1 6d^1$ a niveles de la impureza UO_2^{2+} , los cuales, después de decaer no radiativamente, podrían emitir también en el azul[71]. La razón por la que este mecanismo es posible, es la separación de energía entre los niveles $8T_{1g}$ y $8T_{2g}$ y el resto de niveles inferiores en energía en el cristal Cs_2ZrCl_6 . Ambos niveles, $8T_{1g}$ y $8T_{2g}$, se encuentran separados de los niveles inferiores por *gaps* de 2300 y 2800 cm^{-1} , respectivamente, lo cual se corresponde con valores mayores que $7\bar{\nu}_{a_{1g}}$ y $8\bar{\nu}_{a_{1g}}$, siendo el valor de la frecuencia de vibración totalmente simétrica del sistema $Cs_2ZrCl_6:U^{4+}$ $\bar{\nu}_{a_{1g}}=320$ cm^{-1} .

Ninguno de los pasos posteriores a la absorción del primer fotón del mecanismo anterior deberían ocurrir en el cristal $Cs_2GeF_6:U^{4+}$, se encuentren o no presentes las impurezas UO_2^{2+} . La razón por la que este mecanismo no es posible en este sistema, es la ausencia de niveles de energía estable que puedan parar el decaimiento no radiativo, y al mismo tiempo, servir de orígenes para las posteriores absorciones eficientes $5f^2 \rightarrow 5f^1 6d^1$ del segundo fotón verde. En efecto, dado el desplazamiento de los niveles a energías mayores descrito anteriormente, y teniendo en cuenta que nuestros valores de T_e pueden estar calculados con una sobreestimación de unos 1500 cm^{-1} en la región de energías de 19436 cm^{-1} , la absorción en el verde podría excitar a niveles vibrónicos $5f^2$ cercanos a los orígenes $7T_{1g}$ y $9T_{2g}$, los cuales se encuentran muy por debajo del primer nivel de alta energía estable $11T_{2g}$ (ver Tabla (8.1)). Como consecuencia de la ausencia de *gaps* de energía suficientemente grandes (de acuerdo con la ley de los 4 cuantos encontrada por Flint y Tanner[159, 175], comentada anteriormente), después de la excitación debería dominar un decaimiento no radiativo hasta el nivel $2E_g$ (único nivel estable a energías menores). Desde dicho nivel de baja energía la absorción de un segundo fotón verde únicamente podría conducir a una excitación de baja intensidad $5f^2 \rightarrow 5f^2$ prohibida por dipolo eléctrico al nivel $9T_{1g}$ o a niveles más bajos, los cuales volverían a decaer de forma no radiativa de nuevo hasta el nivel $2E_g$. De esta forma, el bombeo de estados en el azul de U^{4+} o UO_2^{2+} a través de decaimiento no radiativo o de transferencia de energía desde los estados $5f^1 6d^1$ más bajos, respectivamente, no es posible en el hexafluoruro, por lo que la emisión azul a partir de verde no debe ser observable.

8.1.4. El $Cs_2GeF_6:U^{4+}$: un modelo de alta simetría para interpretar la emisión en cascada en el sistema $YF_3:U^{4+}$

Como ya comentamos en la introducción, podemos utilizar los resultados de la estructura electrónica del sistema $Cs_2GeF_6:U^{4+}$ como modelo para intentar entender la observada baja eficacia en el segundo paso de la emisión en cascada en el cristal de baja simetría $YF_3:U^{4+}$ [21].

Dado que el primer paso de la emisión en cascada ($^1S_0 \rightarrow ^1I_6$) en fluoruros dopados con Pr^{3+} ocurre en la región del espectro del ultravioleta, el sistema YF_3 dopado con U^{4+} ha sido investigado como un material fosforescente más interesante, ya que dicha emisión se produce en el visible en algunos fluoruros[21]. Sin embargo, se ha encontrado que el segundo paso en la emisión en cascada, $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$, parece no darse, lo cual hace que la eficacia global del proceso de emisión en cascada en el sistema YF_3 dopado con U^{4+} sea muy baja[21]. Según M. Kirm *et al.* [21], la relajación multifotónica o por transferencia de energía pueden ser las causas del mecanismo de pérdida del segundo paso, pero ninguna de estas dos causas han sido investigadas[21].

De acuerdo con los presentes cálculos, y como describimos antes, en nuestro sistema, $Cs_2GeF_6:U^{4+}$, el nivel $7A_{1g}$ está claramente relacionado con el término del ion libre $U^{4+} ^1S_0$, y se encuentra inmerso en la banda $5f^16d(t_{2g})^1$ [28]. Teniendo ésto en cuenta, el nivel $7A_{1g}$ no puede ser un nivel luminiscente, y por lo tanto la emisión en cascada originada en dicho estado no debe observarse en Cs_2GeF_6 . No obstante, debido a que el conjunto de estados $5f^2$ debe ser menos sensible al cambio del cristal de fluoruros que los estados $5f^16d^1$, los resultados del modelo de este sistema de alta simetría, $Cs_2GeF_6:U^{4+}$, pueden ser útiles para interpretar las razones por las que el segundo paso en la emisión en cascada observada en el sistema de menor simetría YF_3 no se da.

Como discutimos en el Apartado 8.1.1, los *gaps* de energía encontrados en el sistema $Cs_2GeF_6:U^{4+}$ son en general muy pequeños, lo cual favorece la relajación multifotónica. En la parte de altas energías del conjunto, únicamente los niveles $12T_{2g}(^1I_6)$ y $11T_{2g}(^3P_2)$ pueden predecirse como niveles luminiscentes. (El principal nivel del ion libre se indica entre paréntesis, aunque, como ya hemos visto, Tabla (8.1) y Sección 6.4.1, dichas asociaciones son aproximadas). Por debajo del nivel $11T_{2g}(^3P_0)$ no existe ningún otro estado metaestable hasta el $2E_g$. De hecho, el nivel del cristal que está más relacionado con el término del ion libre 3P_0 , el $5A_{1g}(^3P_0)$, el cual debería ser el origen del segundo paso en la emisión en cascada, aparece únicamente 1400 cm^{-1} ($=2.5\bar{\nu}_{a_{1g}}$) por encima del siguiente nivel más bajo. De acuerdo con la ley de los cuatro cuantos de Flint y Tanner[159, 175], este *gap* de energía tan pequeño hace que el decaimiento no radiativo sea el proceso que tenga lugar, anulando el segundo paso de la emisión en cascada.

Si tenemos en cuenta de forma cualitativa las diferencias estructurales entre los cristales Cs_2GeF_6 y YF_3 , podemos aplicar las mismas conclusiones que acabamos de exponer en el caso del Cs_2GeF_6 para el YF_3 . La alta coordinación del sistema YF_3 (coordinación 9) debería provocar un acortamiento en la energía del conjunto $5f^2$ comparado con el Cs_2GeF_6 , debido a que el desdoblamiento producido por el campo sería menor al aumentar la coordinación. Sin embargo, en el cristal YF_3 el U^{4+} ocupa un sitio de menor simetría, lo cual provoca desdoblamientos y mezclas en los niveles del cristal con respecto a los de simetría octaédrica. De esta manera, estos dos factores contrapuestos hacen que la estructura de los *gaps* de energía del conjunto $5f^2$ de los dos sistemas sea bastante similar. Concretamente, deberían esperarse únicamente dos

pequeños *gaps* de energía por debajo del nivel $5A_{1g}(^3P_0)$ o niveles próximos en el cristal $\text{YF}_3:\text{U}^{4+}$, lo cual anula el segundo paso de la emisión en cascada.

8.2. Espectro de absorción $5f^2 \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1$ del $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$

Dado que el cálculo y análisis del conjunto de estados $5f^2$, y sus posiciones relativas al inicio de la banda $5f^16d^1$ dejaron claro que el cristal $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ no puede producir emisión en cascada, como hemos visto en el Apartado 8.1.1, es necesario investigar su potencialidad como láser UV, para lo cual es imprescindible calcular todos los estados espín órbita correspondientes a la configuración $5f^16d^1$.

Debido a que la simetría puntual de la posición que ocupa la impureza es octaédrica, los resultados de los cálculos muestran que el conjunto de configuración $5f^16d^1$ del cristal $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ está desdoblado en dos conjuntos de estados que pueden ser etiquetados según su configuración espacial dominante como $5f^16d(t_{2g})^1$ y $5f^16d(e_g)^1$. Entre estos dos conjuntos de estados, surgen los estados de configuración $5f^17s^1$.

Basándonos en el carácter local o deslocalizado de los estados, vamos a estudiar por un lado el conjunto de estados localizados de configuración $5f^16d(t_{2g})^1$, en esta Sección, y por otro lado los conjuntos de estados, de naturaleza deslocalizada, de configuraciones $5f^17s^1$ y $5f^16d(e_g)^1$, en el siguiente Apartado 8.4.

En este apartado presentamos los resultados de cálculos de la estructura electrónica del conjunto $5f^16d(t_{2g})^1$, y de la espectroscopia de absorción $5f^2 \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1$. Este trabajo se hizo en colaboración con el grupo experimental del Prof. M. Karbowiak, que se encargó de demostrar que el cristal es sintetizable, y de medir su espectro de absorción[28], brindándonos la posibilidad de comparación directa, la cual refleja la necesidad de cálculos *ab initio* para asignar bandas $5f^2 \rightarrow 5f^16d^1$, imposibles de analizar únicamente a partir de información experimental.

8.2.1. Estructura electrónica del conjunto de configuraciones $5f^16d(t_{2g})^1$

Hemos obtenido las distancias de equilibrio U-F, R_e , y las frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, de los estados $5f^16d(t_{2g})^1$ a partir de sus superficies de energía potencial, tal y como hemos descrito en anteriores secciones de resultados, Secciones 7.1 y 8.1.1. También hemos calculado las energías de las transiciones mínimo a mínimo, T_e , referidas al estado fundamental $5f^2 - A_{1g}$, las cuales deben ser muy similares a las energías de los orígenes electrónicos (*zero-phonon*). Todos los cálculos han sido realizados mediante el método descrito en el Apartado 6.3.

Tabla 8.2: Constantes espectroscópicas del conjunto de estados de la configuración $5f^16d(t_{2g})^1$ del $Cs_2GeF_6:(UF_6)^{2-}$. Cálculos realizados con el Hamiltoniano independiente del espín. Distancias de equilibrio U-F, R_e , en Å, frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, en cm^{-1} , y energías de transición mínimo a mínimo, T_e en cm^{-1} . Sus valores promedio y desviaciones cuadráticas medias de los valores individuales con respecto a los promedios se tabulan como $\langle 5f^16d(t_{2g})^1 \rangle$.

estado	CASSCF(5f,6d,7s)			MS-CASPT2(F48,U20)		
	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e
$\langle 5f^16d(t_{2g})^1 \rangle$	2.181±0,005	587±4		2.154±0,007	568±6	
1 $^3T_{1u}$	2.171	590	36474	2.143	559	36222
1 $^3T_{2u}$	2.177	585	38649	2.149	560	38191
1 $^3A_{1u}$	2.177	583	42533	2.150	568	39413
2 $^3T_{1u}$	2.177	583	43655	2.149	559	40477
1 3E_u	2.178	581	41802	2.152	565	41007
1 $^3A_{2u}$	2.187	583	42144	2.164	571	42682
2 3E_u	2.185	585	46772	2.165	570	45493
3 $^3T_{1u}$	2.188	588	46858	2.163	562	45771
2 $^3T_{2u}$	2.189	585	47701	2.163	562	46256
1 $^1A_{1u}$	2.176	587	35180	2.151	570	35650
1 $^1T_{1u}$	2.181	591	39430	2.148	572	37663
1 1E_u	2.184	581	41054	2.155	569	38997
1 $^1T_{2u}$	2.182	589	44594	2.149	566	42839
2 $^1T_{1u}$	2.177	593	51293	2.142	580	46009
2 1E_u	2.185	589	50026	2.160	573	46540
2 $^1T_{2u}$	2.188	594	50993	2.160	579	46731
1 $^1A_{2u}$	2.183	583	49354	2.159	566	48779
3 $^1T_{1u}$	2.181	591	57539	2.151	575	52917

En la Tabla (8.2) se presentan los resultados correspondientes al uso del Hamiltoniano independiente del espín, con los que podemos deducir los efectos de la correlación electrónica dinámica por comparación de los resultados a nivel CASSCF(5f,6d,7s), en los cuales no se incluye dicha correlación, con los resultados a nivel MS-CASPT2(F48,U20), en el que sí se incluye la correlación dinámica. (La descripción de estos cálculos se ha hecho en el Apartado 6.3). Los resultados en los que además se incluyen, tanto los efectos de la correlación electrónica dinámica, como los efectos espín órbita se presentan en la Tabla (8.3). En esta Tabla, se incluye el análisis de las funciones de onda espín órbita del defecto, en términos de las funciones de onda independientes del espín iST a la distancia $R_e(U-F)=2.17\text{Å}$. Los resultados de la Tabla (8.3), son los de mayor precisión, ya que en ellos se incluyen tanto los efectos de la correlación dinámica, como los efectos espín órbita, por lo tanto serán los resultados que usaremos a partir de ahora en la discusión de la estructura electrónica y el espectro de absorción del cristal $Cs_2GeF_6:U^{4+}$.

Como muestran los resultados de la Tabla (8.3), los valores de las distancias de equilibrio, R_e , y de las frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, de todos los niveles espín órbita muestran que el conjunto de configuración $5f^16d(t_{2g})^1$ está formado por superficies de energía potencial bastante paralelas, es decir, que todos los estados del conjunto de configuración $5f^16d(t_{2g})^1$ presentan valores de R_e y $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ muy

Tabla 8.3: Resultados obtenidos mediante cálculos WB-AIMP sfss de *embedded cluster*, que incluyen la representación del cristal Cs_2GeF_6 por potenciales modelo AIMP, la correlación de 68 electrones de valencia y efectos relativistas, incluido el acoplamiento espín órbita. Se incluyen las distancias de enlace U–F, R_e (en Å), las frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ (en cm^{-1}), las energías de transición mínimo a mínimo, T_e (en cm^{-1}), las fuerzas de oscilador, f , y el análisis de las funciones de onda espín órbita de $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$. Se incluyen los valores medios del conjunto de estados de configuración $5f^1 6d(t_{2g})^1$ (indicado como $\langle 5f^1 6d(t_{2g})^1 \rangle$) y las desviaciones cuadráticas medias de las distancias de equilibrio, R_e , y de las frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$. Para comparaciones: $R_e=2.165\text{Å}$ para el estado fundamental $5f^2-1A_{1g}$ (Ref. [27]).

Estado	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e	$f \times 10^2$ ^a	Pesos de las funciones de onda independientes del espín ($> 10\%$) ^b					
$\langle 5f^1 6d(t_{2g})^1 \rangle$	$R_e=2.155\pm 0.005$			$\bar{\nu}_{a_{1g}}=566\pm 8$						
1 E_u	2.147	559	38519		73.87	1 $^3T_{1u}$	20.41	1 $^3T_{2u}$		
1 T_{2u}	2.148	560	38744		78.21	1 $^3T_{1u}$				
1 A_{1u}	2.153	567	40156		77.83	1 $^1A_{1u}$	10.94	3 $^3T_{1u}$	10.09	1 $^3T_{1u}$
1 T_{1u}	2.150	567	40428	6.552	50.57	1 $^1T_{1u}$	18.20	1 $^3T_{2u}$	11.82	2 $^3T_{1u}$
2 E_u	2.156	565	42137		59.31	1 1E_u	18.00	2 $^3T_{1u}$	11.18	2 $^3T_{2u}$
2 T_{2u}	2.155	560	42612		54.49	1 $^3T_{2u}$	15.12	1 3E_u	11.16	1 $^3A_{2u}$
2 T_{1u}	2.152	554	42641	3.273	30.06	1 $^3T_{2u}$	20.65	1 $^3A_{1u}$	19.80	2 $^3T_{1u}$ 12.69 1 $^3T_{1u}$
1 A_{2u}	2.152	561	43174		84.59	1 $^3T_{2u}$				
3 T_{1u}	2.150	571	43989	0.720	56.94	1 $^3T_{1u}$	15.20	1 3E_u		
3 T_{2u}	2.156	562	44400		44.08	2 $^3T_{1u}$	27.56	1 $^1T_{2u}$	17.25	2 3E_u
2 A_{1u}	2.146	560	46202		63.72	2 $^3T_{1u}$	18.94	3 $^3T_{1u}$	16.81	1 $^3T_{1u}$
4 T_{1u}	2.152	567	46206	1.806	37.13	1 3E_u	22.94	1 $^1T_{1u}$	14.54	2 $^3T_{2u}$ 13.94 1 $^3A_{1u}$
3 E_u	2.150	559	46492		59.28	1 $^3T_{2u}$	16.94	1 $^3T_{1u}$		
4 T_{2u}	2.152	564	47632		35.63	1 3E_u	19.92	1 $^3T_{2u}$	17.52	1 $^3T_{1u}$ 13.22 1 $^1T_{2u}$
4 E_u	2.154	561	48647		70.29	2 $^3T_{1u}$	18.98	1 1E_u		
5 T_{1u}	2.152	562	48693	0.321	32.88	2 $^3T_{1u}$	31.11	3 $^3T_{1u}$	18.31	1 $^3A_{1u}$
3 A_{1u}	2.145	559	49005		71.62	1 $^3T_{1u}$	12.29	2 $^3T_{1u}$	12.02	1 $^1A_{1u}$
5 T_{2u}	2.157	564	49173		34.71	1 $^3A_{2u}$	21.46	2 $^3T_{1u}$	16.22	1 3E_u 11.81 1 $^1T_{2u}$
6 T_{1u}	2.152	552	49824	0.030	34.58	1 $^3T_{2u}$	21.43	1 $^3T_{1u}$	13.91	1 $^1T_{1u}$
4 A_{1u}	2.165	578	50119		65.46	3 $^3T_{1u}$	22.92	2 $^3T_{1u}$		
7 T_{1u}	2.158	574	50216	0.042	25.17	2 3E_u	19.81	3 $^3T_{1u}$	19.78	2 $^3T_{2u}$ 15.55 1 $^3A_{1u}$
6 T_{2u}	2.157	572	51897		27.52	1 $^3A_{2u}$	19.30	2 $^3T_{2u}$	15.18	1 $^1T_{2u}$ 12.43 2 $^1T_{2u}$
5 E_u	2.161	569	52621		50.35	2 1E_u	30.63	2 $^3T_{2u}$	10.57	1 1E_u
8 T_{1u}	2.156	565	52782	0.045	28.73	2 $^1T_{1u}$	23.96	3 $^3T_{1u}$	18.84	2 $^3T_{2u}$ 10.77 2 $^3T_{1u}$
2 A_{2u}	2.161	567	53036		42.54	1 $^1A_{2u}$	41.74	2 $^3T_{2u}$	14.81	1 $^3T_{2u}$
7 T_{2u}	2.161	566	53173		45.71	2 3E_u	32.72	2 $^1T_{2u}$	12.25	2 $^3T_{1u}$
8 T_{2u}	2.158	577	53462		33.55	3 $^3T_{1u}$	14.91	2 $^1T_{2u}$	11.31	2 $^3T_{2u}$ 10.08 2 3E_u
9 T_{1u}	2.160	555	53578	0.036	51.27	2 3E_u	25.74	2 $^3T_{2u}$	11.70	3 $^3T_{1u}$
6 E_u	2.159	567	53976		44.20	2 $^3T_{2u}$	31.31	2 1E_u	15.93	3 $^3T_{1u}$
10 T_{1u}	2.155	598	54076	0.036	51.20	2 $^1T_{1u}$	18.94	1 3E_u		
7 E_u	2.159	565	55895		70.49	3 $^3T_{1u}$	12.20	2 1E_u		
9 T_{2u}	2.159	567	55917		58.76	2 $^3T_{2u}$	15.33	1 $^1T_{2u}$	10.22	1 3E_u
10 T_{2u}	2.161	565	57707		47.37	3 $^3T_{1u}$	27.61	2 $^1T_{2u}$	18.78	2 3E_u
3 A_{2u}	2.159	563	59195		51.14	2 $^3T_{2u}$	48.70	1 $^1A_{2u}$		
11 T_{1u}	2.154	576	60938	0.000	83.27	3 $^1T_{1u}$				

^aFuerzas de oscilador para las absorciones $1 A_{1g} \rightarrow i T_{1u}$ calculadas a la distancia de equilibrio del estado fundamental: 2.165 Å.

^bPesos indicados en porcentajes y correspondientes a cálculos a la distancia $R(\text{U-F}) = 2.17 \text{ Å}$.

similares. Las distancias de equilibrio, R_e , promedian a $2.155 \pm 0.005 \text{ \AA}$, y las frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, promedian a $566 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$. El mismo tipo de valores promedio para los resultados independientes del espín, tanto a nivel CASSCF(5f,6d,7s), sin incluir correlación dinámica, como a nivel MS-CASPT2(F48,U20), incluyendo dicha correlación, se encuentran en la Tabla (8.2). Comparando los resultados CASSCF(5f,6d,7s) con los MS-CASPT2(F48,U20), podemos observar que el efecto de incluir la correlación electrónica acorta las distancias de equilibrio, R_e , en unos 0.027 \AA , y provoca una disminución de unos 19 cm^{-1} en las frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$. Sin embargo, si comparamos los resultados MS-CASPT2(F48,U20), Tabla (8.2), con los resultados espín órbita, Tabla (8.3), vemos que los efectos al incluir el espín órbita son despreciables: las R_e aumentan en unos 0.001 \AA , y las $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ disminuyen en unos 2 cm^{-1} . Estos resultados indican que los parámetros estructurales pueden calcularse sin tener en cuenta los efectos de espín órbita, siempre y cuando se incluyan efectos de correlación dinámica y de entorno, como en los cálculos MS-CASPT2(F48,U20) presentados aquí. Si comparamos las R_e promedio de los estados de configuración $5f^2$ ($R_e = 2.174 \pm 0.005 \text{ \AA}$) del Apartado 8.1.1, Tabla (8.1), con las R_e promedio del conjunto de configuraciones $5f^1 6d(t_{2g})^1$ ($R_e = 2.155 \pm 0.005 \text{ \AA}$) de la Tabla (8.3), vemos que la distancia de equilibrio se acorta en unos 0.019 \AA en los estados $5f^1 6d(t_{2g})^1$. Este resultado coincide con los encontrados en estudios anteriores de defectos de lantánidos y actínidos dopados en cristales de fluoruros, cloruros y bromuros[72, 71, 178, 179] en disolución de CH_3CN [178], en fase gas[178] y dopados en fluorita CaF_2 en coordinación ocho[180].

En cuanto a los valores en las energías de transición mínimo a mínimo, T_e , podemos entender mejor los efectos de la correlación dinámica si hacemos una comparación entre nuestros resultados y los correspondientes al sistema isomorfo $Cs_2ZrCl_6:U^{4+}$, es decir, la comparación entre ligandos cloruro y fluoruro. En el sistema $Cs_2ZrCl_6:U^{4+}$ [71], los efectos de correlación dinámica producen una estabilización promedio en las energías de transición de unos $5500 \pm 1600 \text{ cm}^{-1}$, siendo el intervalo de estabilización de 3300 a 8700 cm^{-1} . En el cristal de fluoruros, se observa una estabilización análoga, Tabla (8.2), pero esta estabilización es menor a la anterior en unos $3600 \pm 490 \text{ cm}^{-1}$. Así, los efectos de correlación dinámica deducidos de la Tabla (8.2) muestran una oscilación en la energía de $+470$ a -5300 cm^{-1} . La disminución de los efectos de la correlación dinámica en el cristal de fluoruros con respecto al cristal de cloruros, puede verse como una expresión del menor carácter covalente de los fluoruros comparado con el carácter covalente de los cloruros.

Resulta también interesante la comparación de los niveles de energía espín órbita en ambos sistemas. En la Tabla (8.3) se muestra como los estados espín órbita $5f^1 6d(t_{2g})^1$ del sistema $Cs_2GeF_6:U^{4+}$, manifiestan únicamente ligeros cambios de orden respecto a los correspondientes estados espín órbita $5f^1 6d(t_{2g})^1$ del $Cs_2ZrCl_6:U^{4+}$ [71]. Sin embargo, el efecto global de la sustitución de ligandos del Cl al F, es un aumento en la energía que oscila entre los 7300 y 10100 cm^{-1} , cuyo promedio es de $9100 \pm 650 \text{ cm}^{-1}$. Estos resultados en estado sólido coinciden, cualitativamente, con los observados por Ryan *et al.* [177] en un estudio de complejos de hexacloro y hexafluoro de $U(IV)$ en

disolución, en el cual encontraron desplazamientos en la energía de unos 8000 cm^{-1} al pasar del complejo hexacloro al hexafluoro.

Tal y como se describe en la Sección 6.4.1, la correspondencia entre los niveles del cristal y los niveles del ion libre es extremadamente incierta en este sistema, como se puede observar en la Tabla (6.2) de la Sección 6.4.1. Esta mezcla de los términos del ion libre es una consecuencia tanto del fuerte campo cristalino creado por los fluoruros, como de los efectos espín órbita. Esta gran mezcla de estados es también propagada por el acoplamiento espín órbita, como puede observarse en el análisis de las funciones de onda espín órbita del defecto en términos de las funciones de onda independientes del espín en la Tabla (8.3). Como consecuencia, resulta muy imprecisa la asignación de etiquetas del ion libre a los niveles $5f^16d(t_{2g})^1$, por lo cual esta asignación no ha sido realizada en la Tabla (8.3).

8.2.2. Espectro de absorción $5f^2 \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1$

El espectro experimental de absorción de monocristales de $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ ha sido obtenido a una temperatura de 7K por el Prof. M. Karbowiak, en un intervalo de longitudes de onda de 190 a 350 nm[28], y se presenta en la Figura (8.2.2)(a). Este espectro está formado por una serie de bandas anchas e intensas en un intervalo de energías entre 37000 y 45000 cm^{-1} , la primera de las cuales, cuyo pico se encuentra a una energía aproximada de 38000 cm^{-1} , es la más intensa. El espectro experimental no muestra estructura vibracional apreciable, por lo que la detección de los orígenes electrónicos no es posible, como se ve en la Figura (8.2.2)(a).

En este trabajo hemos calculado el espectro de absorción $5f^2 \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1$, el cual puede verse en la Figura (8.2.2)(b). Hemos construido el perfil de la banda de absorción de la siguiente manera. Primero, usamos la aproximación semiclásica dependiente del tiempo de Heller[181, 182] (ver Apéndice B) para calcular la envolvente vibracional a_{1g} de cada transición permitida por dipolo eléctrico $5f^2-1A_{1g} \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1-iT_{1u}$, para los 11 primeros estados iT_{1u} , usando los resultados de las distancias de equilibrio, R_e , y las frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, del estado fundamental $5f^2-1A_{1g}$ (obtenidas en la Sección 8.1.1: $R_e=2.165\text{\AA}$, $\bar{\nu}_{a_{1g}}=564 \text{ cm}^{-1}$)[27], y de los estados excitados $5f^16d(t_{2g})^1-1T_{1u}$ (Tabla (8.3)), junto con las energías mínimo a mínimo, T_e . Después, escalamos las envolventes vibracionales de los orígenes individuales, de manera que la relación entre ellas sea igual a la relación entre sus fuerzas de oscilador, f . El cálculo las fuerzas de oscilador, f , de las transiciones $1A_{1g} \rightarrow iT_{1u}$, se lleva a cabo a partir de los momentos de transición de dipolo eléctrico entre las funciones de onda espín órbita $1A_{1g}$ e iT_{1u} , y las energías de transición Franck-Condon calculadas en la distancia de equilibrio del estado fundamental ($R_e(1A_{1g})=2.165\text{\AA}$), según el procedimiento descrito en el Apéndice A. Los valores de las fuerzas de oscilador, que aparecen en la Tabla (8.3), y los momentos de transición han sido calculados con los programas EPCISO[183] y TRANSO[184]. Por último, sumamos todas las progresiones individuales una vez escaladas, para obtener la envolvente a_{1g} multiorigen

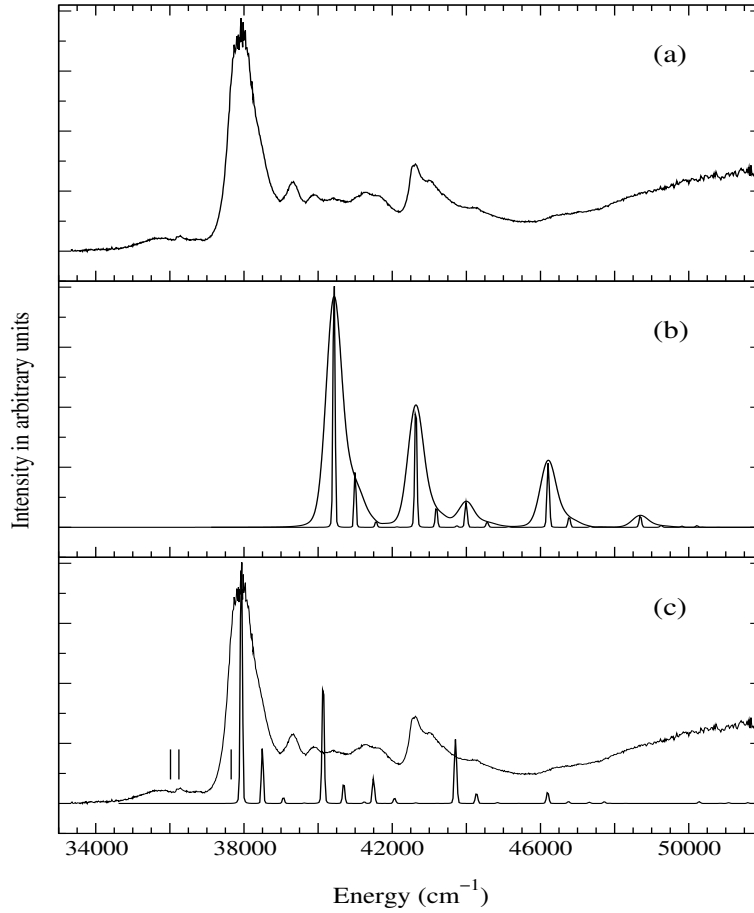


Figura 8.2: Espectro de absorción $5f^2 \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1$ del $Cs_2GeF_6:U^{4+}$. (a) Espectro experimental, (b) espectro teórico obtenido mediante cálculos relativistas AIMP de *embedded cluster*, a diferentes valores de factor de ensanchamiento ($\Gamma=100$ y 5 cm^{-1} en los espectros de baja y alta resolución respectivamente), (c) espectro experimental y espectro teórico desplazado -2500 cm^{-1} .

final.

Las expresiones matemáticas empleadas para calcular las progresiones individuales, permiten el uso de un factor de ensanchamiento arbitrario, Γ [181, 182, 185], de las líneas vibracionales. Para la representación del espectro calculado, hemos usado dos valores diferentes para este factor: $\Gamma = 5$ y $\Gamma = 100 \text{ cm}^{-1}$. El primero de ellos, $\Gamma = 5 \text{ cm}^{-1}$, permite ver los detalles de las progresiones vibracionales, dando lugar al espectro de absorción de la Figura (8.2.2)(b) que muestra las bandas más estrechas. El factor de ensanchamiento $\Gamma = 100 \text{ cm}^{-1}$, fue elegido de manera que la anchura a la mitad de la altura de la primera banda, la más intensa del espectro calculado, coincidiera con la anchura de la misma banda en el espectro experimental, dando lugar

al espectro de la Figura (8.2.2)(b) que muestra las bandas más anchas. El espectro estrecho, $\Gamma = 5 \text{ cm}^{-1}$, muestra claramente las intensidades relativas de los miembros de cada progresión, concretamente puede verse que las líneas *zero-phonon* son las más intensas en todos los casos, característica que puede asociarse con el hecho de que el cambio de las distancias de equilibrio entre el estado fundamental y los estados excitados es pequeña en este cristal, como puede verse en la Tabla (8.3), diferencia que toma un valor entre -0.013 y -0.015 \AA . La comparación entre estos dos espectros, calculados con diferentes factores de ensanchamiento, es útil, ya que muestran cómo las características vibracionales de menor intensidad contribuyen a las bandas de la envolvente multiorigen a_{1g} .

La comparación del espectro experimental de la Figura 8.2.2(a), con los espectros calculados de la Figura (8.2.2)(b), sugiere que el espectro teórico es calculado unos 2500 cm^{-1} a mayor energía que el experimental. De esta manera, hemos representado en la Figura (8.2.2)(c) el espectro experimental junto con el teórico ($\Gamma = 5$), después de haber desplazado éste último -2500 cm^{-1} , de manera que la primera banda de ambos espectros coincidan en energía. (Todos los espectros han sido escalados arbitrariamente de manera que las alturas de la primera banda más intensa coincidan).

Ambos espectros, experiemetal y teórico, coinciden en que la banda de menor energía, a unos 38000 cm^{-1} , es considerablemente más intensa que el resto. Esta banda puede asignarse, con seguridad, a la transición $5f^2 -1A_{1g} \rightarrow 5f^1 6d(t_{2g})^1 -1T_{1u}$. Nuestros cálculos indican que la mayor parte de su intensidad proviene de la transición 0-0, y que incluye también las transiciones mucho menos intensas 0-1 y 0-2 de la progresión a_{1g} , según se deduce de la comparación entre las Figuras 8.2.2(b) y 8.2.2(c). Por tanto, el origen $1T_{1u}$ obtenido en los cálculos a una energía de unos 40428 cm^{-1} , debería aparecer unos 2500 cm^{-1} por debajo en energía, según el espectro experimental. Esta discrepancia entre el valor calculado para este estado, y el que se obtiene del espectro experimental, fija el error del conjunto de estados $5f^1 6d(t_{2g})^1$ calculados relativos al estado fundamental. Parte de dicho error puede relacionarse a contribuciones atómicas, ya que la correspondiente transición $5f^2 -^3H_4 \rightarrow 5f^1 6d^1 -^3H_4$ calculada mediante los mismos métodos en el ion libre U^{4+} , es calculada unos 1000 cm^{-1} por encima del valor experimental[186].

El resto de las bandas pueden asociarse con los siguientes cinco orígenes electrónicos $5f^2 -1A_{1g} \rightarrow iT_{1u}$ ($i = 2-5$) y sus progresiones vibracionales. Según nuestros cálculos, la segunda banda más intensa, observada en el espectro experimental a unos 42600 cm^{-1} , puede asociarse al cuarto origen, $4T_{1u}$, mientras que el resto de las bandas a energías 39300 , 41200 y 44200 cm^{-1} , pueden asociarse a los orígenes $2T_{1u}$, $3T_{1u}$ y $5T_{1u}$ respectivamente. Sin embargo, en esta región del espectro, las intensidades relativas del espectro experimental y del teórico difieren. Mientras que el origen $2T_{1u}$ es más intenso que el origen $4T_{1u}$ según nuestros cálculos, en el espectro experimental se observa la tendencia contraria. La comparación entre ambos espectros también muestra que la separación entre orígenes es mayor en el caso del espectro teórico que la que se observa en el experimental. Así, la diferencia de energía calculada entre los

niveles $4T_{1u}$ - $1T_{1u}$ es de unos 5800 cm^{-1} , mientras que las bandas asignadas a los mismos niveles están separadas por unos 4600 cm^{-1} , aproximadamente 1000 cm^{-1} más altos en energía que las bandas observadas experimentalmente. Comparaciones similares para el resto de los orígenes permiten estimar sus errores como $900 (2T_{1u})$, $400 (3T_{1u})$, $1200 (4T_{1u})$ y $2100 (5T_{1u}) \text{ cm}^{-1}$.

Por último, en la Figura 8.2.2(c) hemos indicado, con líneas verticales, las posiciones de los orígenes más bajos en energía $5f^16d(t_{2g})^1$, los cuales son prohibidos en absorción por dipolo eléctrico: $1E_u$, $1T_{2u}$ y $1A_{1u}$. Estos orígenes también los hemos representado en la figura desplazados unos 2500 cm^{-1} a energías menores que las calculadas, al igual que el espectro de absorción. Estas líneas indican que las señales de baja intensidad que se observan en el espectro experimental en la región de energía de 35000 cm^{-1} , pueden ser atribuidas a transiciones vibrónicas hasta los niveles $1E_u$ y $1T_{2u}$. El nivel más bajo $1E_u$ se encuentra a unos 6200 cm^{-1} por encima del nivel $5f^2$ más cercano, energía que se corresponde con aproximadamente 11 cuantos de vibración. Esta gran diferencia (*gap*) de energía sugiere un decaimiento no radiativo poco eficiente, y una emisión en la región del UV eficiente, lo cual indica el interés de este nuevo material, $Cs_2GeF_6:U^{4+}$, como un potencial láser de estado sólido en la región del UV, hecho que, naturalmente, traslada el foco de interés al estudio del espectro de emisión.

8.3. Espectro de emisión $5f^16d^1 \rightarrow 5f^2$ del $Cs_2GeF_6:U^{4+}$

Los métodos de la química cuántica *ab initio* se enfrentan a un reto a la hora de calcular los espectros de emisión de cristales dopados: la obtención de las estructuras relajadas de las posiciones activas en sus estados excitados emisores. La geometría de equilibrio de los estados excitados puede ser distorsionada artificialmente si las interacciones entre el centro emisor y su entorno cristalino no son tenidas en cuenta de manera precisa[30]. Este requisito es necesario, incluso cuando los estados excitados son muy localizados, como los llamados "estados de impurezas" de elementos f en sólidos. Este problema ha sido resuelto en el contexto del método de potenciales modelo *ab initio* de *cluster* en red en cristales iónicos[30, 50]. De esta manera, actualmente es posible obtener el espectro de emisión $d \rightarrow f$ de iones lantánidos y actínidos dopados en cristales iónicos con una precisión aceptable, según muestran los estudios realizados en los sistemas $Cs_2ZrCl_6:Pa^{4+}$ y $Cs_2NaYCl_6:U^{3+}$ [80, 72].

En esta Sección presentamos el espectro de emisión $5f^16d(t_{2g})^1 \rightarrow 5f^2$ de monocristales de $Cs_2GeF_6:U^{4+}$, calculado mediante el método relativista AIMP de *cluster* la en red, tal y como se describe en la Sección 6.3, así como el tiempo de vida media radiativo.

8.3.1. Espectro de emisión $5f^16d(t_{2g})^1 \rightarrow 5f^2$.

En la Tabla (8.4) se muestran los resultados de las distancias de equilibrio, R_e , frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, y energías de transición mínimo a mínimo, T_e , de los niveles espín órbita iT_{1g} e iT_{2g} del conjunto de configuración $5f^2$ (del $1T_{1g}$ al $9T_{1g}$, y del $1T_{2g}$ al $12T_{2g}$), así como del nivel espín órbita más bajo del conjunto de configuración $5f^16d(t_{2g})^1$, el $1E_u$. Únicamente se incluyen los resultados de estos niveles, ya que son los únicos necesarios para el cálculo del espectro de emisión $5f^16d(t_{2g})^1 \rightarrow 5f^2$, debido a que las únicas emisiones permitidas por dipolo eléctrico en la simetría octaédrica (simetría que presenta el defecto $(\text{UF}_6)^{2-}$) a partir del nivel emisor $1E_u$, son a los niveles iT_{1g} y iT_{2g} . Dichos valores son obtenidos a partir de las superficies de energía potencial calculadas de los estados de los conjuntos de configuraciones $5f^2$ y $5f^16d^1$, tal y como describimos en el Apartado 8.1.1. La diferencia que se observa en los resultados de los estados $iT_{1,2g}$ con respecto a los valores de la Tabla (8.1) del Apartado 8.1.1, es debido a que en aquellos cálculos del conjunto de configuración $5f^2$, no se incluyó la correlación de los electrones $5d$ del uranio, correlación que sí ha sido incluida en estos cálculos. Los efectos de la inclusión de dicha correlación son despreciables en las distancias de equilibrio y en las frecuencias de vibración totalmente simétricas, y muy pequeños en las energías de los orígenes electrónicos.

En la Tabla (8.4) se incluyen también los valores calculados de las fuerzas de oscilador, f , y de los momentos de transición de dipolo eléctrico entre uno de los subniveles (γ_a) del estado excitado de menor energía E_u (nivel doblemente degenerado), y los tres subniveles γ_b del estado final $iT_{1,2g}$ (nivel triplemente degenerado), calculados a la geometría de equilibrio del estado excitado emisor $R_e(1E_u)=2.147\text{\AA}$. Para una descripción detallada, tanto del cálculo de los momentos de transición de dipolo eléctrico, como de las fuerzas de oscilador, ver Apéndice A. Todos estos valores calculados son utilizados para simular el espectro de emisión del $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$, el cual se obtiene mediante el mismo procedimiento descrito en el Apartado 8.2.2, calculando las progresiones individuales de cada una de las transiciones electrónicas permitidas por dipolo eléctrico mediante la aproximación semiclásica dependiente del tiempo de Heller[181, 182] (ver Apéndice B), y sumando dichas progresiones a_{1g} individuales después de normalizarlas a sus respectivas fuerzas de oscilador.

El espectro de emisión del $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$, Figura (8.3), consiste en una serie de bandas anchas e intensas en la región del UV, seguidas por bandas anchas y cada vez menos intensas en la región del visible y del infrarrojo. Dichas bandas parecen estar asociadas con emisiones desde el estado excitado de menor energía del conjunto de configuraciones $5f^16d(t_{2g})^1$, $1E_u$, a un número de niveles del conjunto de configuraciones $5f^2$.

Dos niveles del cristal de simetría T_{1g}/T_{2g} , pueden asociarse, de manera aproximada, con el estado fundamental 3H_4 del ion libre, según se observa en la Tabla (8.1) del Apartado 8.1.1, y en la referencia [27]: los niveles $1T_{1g}$ y $1T_{2g}$. El espectro cal-

Tabla 8.4: Resultados obtenidos mediante cálculos *ab initio* sobre el defecto $(UF_6)^{2-}$ en la red Cs_2GeF_6 , incluyendo la representación de la red mediante potenciales modelo AIMP, la correlación electrónica de 68 electrones de valencia, y efectos relativistas escalares y espín órbita. R_e : distancia de enlace U–F en Å; $\bar{\nu}_{a_{1g}}$: frecuencias de vibración totalmente simétricas, en cm^{-1} ; T_e : energías de transición mínimo a mínimo, en cm^{-1} ; ΔE_{ab} : energía de transición en la geometría (fija) del estado inicial, en cm^{-1} ; f_{ab} : fuerza de oscilador; μ_{ab}^2 : momento de transición de dipolo eléctrico, en unidades atómicas.

$5f^2-i\Gamma_g$	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e^a	Absorción desde $5f^2-1A_{1g}$				Emisión desde $5f^16d^1-1E_u$			
				$-T_e^b$	$-\Delta E_{ab}^{c,d}$	$-f_{ab} \times 10^2^d$	$\mu_{ab}^2^d$	$-T_e^b$	$-\Delta E_{ab}^{c,d}$	$-f_{ab} \times 10^2^d$	$\mu_{ab}^2^d$
1 T_{1g}	2.168	563	1747	36772	35899	0.071	0.006491				
1 T_{2g}	2.172	555	4280	34239	33136	2.520	0.250333				
2 T_{2g}	2.168	565	6943	31576	30601	0.462	0.049664				
2 T_{1g}	2.168	556	7840	30679	29511	0.373	0.041518				
3 T_{1g}	2.170	571	8758	29761	28873	0.022	0.002475				
3 T_{2g}	2.178	562	9593	28926	27248	0.404	0.048806				
4 T_{2g}	2.172	560	12080	26439	25079	0.029	0.003710				
4 T_{1g}	2.174	560	12280	26239	24137	0.010	0.001490				
5 T_{2g}	2.172	568	13352	25167	23697	0.049	0.006739				
5 T_{1g}	2.178	565	13501	25018	22444	0.072	0.010543				
6 T_{2g}	2.178	562	15050	23469	20628	0.003	0.000463				
6 T_{1g}	2.175	552	16721	21798	18914	0.031	0.005330				
7 T_{2g}	2.179	554	17353	21166	18730	0.000	0.000264				
8 T_{2g}	2.173	565	19055	19464	16817	0.036	0.007093				
7 T_{1g}	2.177	567	19417	19102	15088	0.000	0.000001				
9 T_{2g}	2.173	561	20808	17711	13228	0.002	0.000468				
8 T_{1g}	2.176	562	24146	14373	12844	0.009	0.002381				
10 T_{2g}	2.172	568	24640	13879	8613	0.005	0.002035				
9 T_{1g}	2.180	570	25125	13394	7777	0.006	0.002234				
11 T_{2g}	2.178	569	27525	10994	7765	0.010	0.003882				
12 T_{2g}	2.185	563	31566	6953	417	0.000	0.000787				
$5f^16d^1-i\Gamma_u^e$											
1 E_u	2.147	559	38519								

^a Relativa al estado fundamental $1A_{1g}$.

^b Relativa al estado excitado $1E_u$.

^c $\Delta E_{ab} = E[b; R_e(a)] - E[a; R_e(a)]$,

^d Calculadas a la distancia de equilibrio del estado excitado $1E_u$: 2.147 Å.

^e Ref. [28]

culado muestra que la emisión al nivel $1T_{2g}$ es mucho más intensa que la emisión al nivel $1T_{1g}$, aunque el nivel $1T_{2g}$ se encuentre a mayor energía que éste. De hecho, la emisión al nivel $1T_{2g}$ se corresponde con la banda más intensa de todo el espectro de emisión. Esta banda se encuentra bastante bien separada de la siguiente de menor energía, y en ella se observa una progresión decreciente en intensidad en la que se

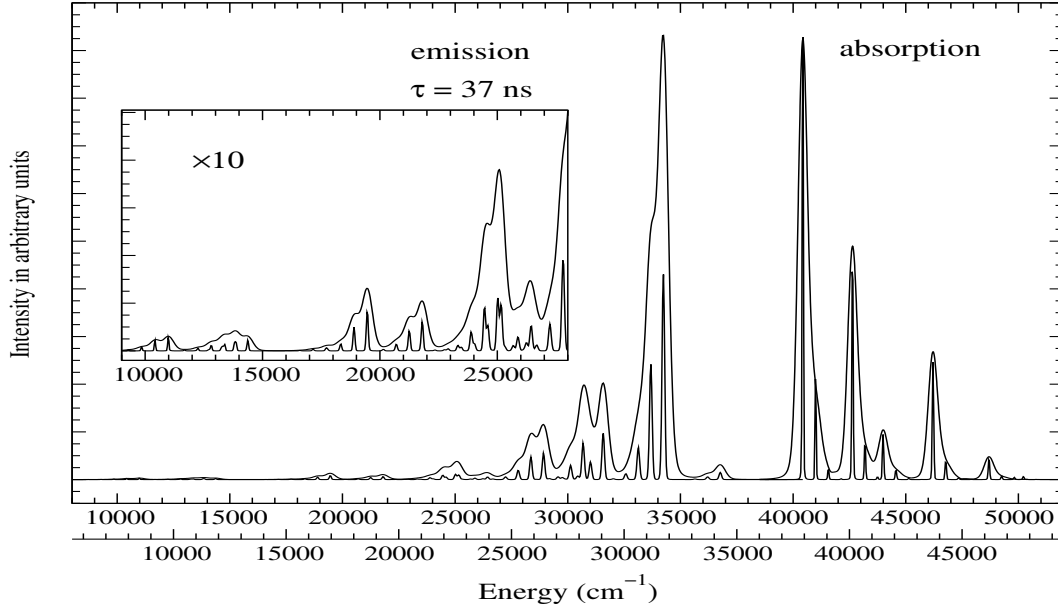


Figura 8.3: Espectros de emisión y absorción del $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ obtenidos mediante resultados relativistas AIMP de *cluster* en la red y diferentes valores del factor de ensanchamiento ($\Gamma=100$ y 5 cm^{-1} en el espectro de baja y alta resolución respectivamente). Se incluye una escala auxiliar desplazada -2500 cm^{-1} (en la parte de abajo de la figura).

incluyen las líneas 0-0 (a unos 34200 cm^{-1}), 0-1, 0-2 y 0-3. Si esta estructura vibracional se observara también al obtener el espectro experimental, sería muy útil en la detección de la energía de su origen electrónico y de la frecuencia vibracional totalmente simétrica, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, del $1T_{2g}$, pudiendo compararlas con los resultados teóricos que aquí presentamos. A esta banda le siguen tres emisiones cuyas fuerzas de oscilador son similares, por orden de mayor a menor energía estas emisiones son: al nivel $2T_{2g}$ y $2T_{1g}$, cuyas progresiones a_{1g} se solapan formando una banda que presenta dos picos en el espectro de baja resolución ($\Gamma = 100$), y la emisión al nivel $3T_{2g}$, que parece ser la última banda con alta intensidad en el intervalo de energías del UV. Debido a que el valor de la fuerza de oscilador del origen $1E_u \rightarrow 3T_{1g}$ es muy bajo, $f = 0,052$ (ver Tabla (8.4)), esta banda no se aprecia en el espectro. Las emisiones que ocurren a menor energía se presentan, aumentadas, en la Figura (8.3). De estas bandas, las más intensas aparecen en las regiones violeta y azul del visible, siendo la más prominente de ellas, a una energía de unos 25000 cm^{-1} , el resultado del solapamiento de dos orígenes electrónicos casi degenerados, el $5T_{2g}$ y el $5T_{1g}$, cuyas fuerzas de oscilador individuales son de aproximadamente un 2-3.5 % de la intensidad de la banda más intensa $1E_u \rightarrow 1T_{2g}$.

En la Figura (8.3) hemos incluido también el espectro de absorción calculado[28], descrito en el Apartado 8.2.2, de alta ($\Gamma = 5$) y baja ($\Gamma = 100$) resolución. La in-

tensidad de la absorción y de la emisión ha sido ajustada arbitrariamente, de manera que las alturas de sus máximos coinciden. La comparación entre estos dos espectros muestra una separación de energía muy grande entre los máximos de las bandas de absorción y de emisión, valor denominado desplazamiento Stokes, de unos 6200 cm^{-1} ($40400-34200\text{ cm}^{-1}$). El valor tan alto de este desplazamiento Stokes debería evitar la inhibición de la luminiscencia producida por procesos de reabsorción de energía, lo cual contribuye favorablemente a la eficiencia cuántica de la emisión. Varios factores son los responsables del valor alto del desplazamiento. Primero, las reglas de selección aplicables al espectro de absorción eliminan la posible excitación desde el estado fundamental $5f^2 - 1A_{1g}$ al nivel más bajo en energía del conjunto de la configuración $5f^1 6d(t_{2g})^1$, el $1E_u$, al cual únicamente se llega por decaimiento no radiativo desde un nivel excitado de mayor energía. En efecto, la absorción de menor energía y la más intensa es la excitación al nivel $1T_{1u}$, el cual se encuentra a unos 1900 cm^{-1} por encima del nivel más bajo de configuración $5f^1 6d(t_{2g})^1$ [28], como se puede observar en la Tabla (8.3) del Apartado 8.2.1. Desde este nivel se puede producir una relajación no radiativa al estado más bajo $5f^1 6d(t_{2g})^1 - 1E_u$, ya que entre ellos no existe ningún *gap* de energía apreciable. El segundo factor responsable del desplazamiento de Stokes tan elevado, es la aplicación de las reglas de selección al espectro de emisión. La emisión de mayor energía permitida por dipolo eléctrico, $1E_u \rightarrow 1T_{1g}$, presenta una intensidad muy baja, siendo su frecuencia de oscilador de $f = -0.115 \times 10^{-2}$, sólo un 4.1 % del origen electrónico más intenso, $1E_u \rightarrow 1T_{2g}$. El cristal Cs_2GeF_6 crea un desdoblamiento del campo cristalino muy grande sobre los niveles $5f^2$ del ion libre U^{4+} , en particular sobre el nivel fundamental 3H_4 [27], como se vio en el Apartado 8.1.1, como consecuencia, el componente $1T_{2g}$ se encuentra a mucha energía del componente más bajo en energía $1A_{1g}$ (4280 cm^{-1}).

En este trabajo también hemos calculado el tiempo de vida media, τ , para la emisión espontánea desde el estado $5f^1 6d^1 - 1E_u$, utilizando los resultados de energías verticales, ΔE_{ab} , y los momentos de transición de dipolo eléctrico, μ_{ab} , que se muestran en la Tabla (8.4). El valor resultante para el tiempo de vida media es $\tau = 33ns$, característico de tiempos de vida media de las transiciones $d \rightarrow f$.

Para estimar la precisión de nuestros resultados, podemos recurrir a comparaciones previas entre espectros calculados y experimentales de éste y de otros sistemas relacionados. Los errores de los niveles energéticos $5f^2$ del sistema $Cs_2ZrCl_6:U^{4+}$ fueron estimados por comparación con los datos experimentales disponibles (ver referencia [71]), dando lugar a sobreestimaciones sistemáticas que crecían con la energía, incrementos de 400 a 1500 cm^{-1} [71]. La comparación entre los espectros de absorción calculado y experimental del sistema $Cs_2GeF_6:U^{4+}$, descrita en el Apartado 8.2.2, muestra que la energía de los estados del conjunto de configuración $5f^1 6d(t_{2g})^1$ era calculada a energías de unos 2500 cm^{-1} mayores con respecto a el estado fundamental $5f^2$ [28]. Teniendo en cuenta estas conclusiones, parece razonable esperar que los errores en las bandas de emisión calculadas presenten un valor máximo de unos 2500 cm^{-1} . Consecuentemente, en la Figura (8.3) hemos incluido una escala de energía auxiliar desplazada 2500 cm^{-1} . En relación al tiempo de vida media calculado, el valor obtenido

para el $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$, $33ns$, parece estar en buen acuerdo con el valor experimental obtenido para la emisión espontánea $5f^2 \rightarrow 5f^16d^1$ del sistema $\text{LiYF}_4:\text{U}^{4+}$, $17ns$ [20]. El aumento de este valor en el caso del $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$, es consistente con el hecho de que las reglas de selección son más restrictivas en los defectos neutros octaédricos (alta simetría) $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:(\text{UF}_6)^{2-}$, que en los defectos de menor simetría del sistema $\text{LiYF}_4:\text{U}^{4+}$ (ver Ecuación (A.3) en el Apéndice A).

Todos estos resultados teóricos descritos apuntan a los cristales $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ como potenciales láseres de estado sólido en la región del UV, y, por lo tanto, un material muy interesante para su estudio experimental.

8.4. Geometría y estructura electrónica de excitones atrapados en la impureza en $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$

Los excitones atrapados en la impureza en cristales altamente iónicos fueron descritos por primera vez por McClure y Pédrini[187], en ellos, un electrón ocupando un estado electrónico de la impureza, se mueve a estados contiguos de la red. Un estado excitado de este tipo se propuso como responsable de la luminiscencia anómala en $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{2+}$, y fue denominado por McClure y Pédrini "excitón atrapado en la impureza". Citando a los autores, un excitón atrapado en la impureza consiste en un par electrón-hueco, donde el hueco se localiza en la impureza y el electrón en posiciones contiguas de la red[187]. Estos autores describieron este tipo de estados en el material $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{2+}$, proponiendo que el hueco se producía en la posición de la impureza Yb^{2+} , mientras que el electrón excitado se deslocalizaba fuera del volumen del defecto YbF_8 , sobre la esfera de 12 vecinos Sr^{2+} de la red. Esta pérdida de carga permite a los ligandos fluoruros acercarse a la impureza efectiva Yb^{3+} , lo cual hace que la distancia de equilibrio Yb-F sea más parecida a la correspondiente a un defecto $(\text{YbF}_8)^{5-}$, (Yb^{3+}) , que a la correspondiente a un defecto $(\text{YbF}_8)^{6-}$, (Yb^{2+}) [187]. Siguiendo el trabajo de McClure y Pédrini, se han reconocido excitones atrapados en la impureza en un número de cristales activados con iones lantánidos, comprobándose que dichos estados excitados tienen importancia en las propiedades luminiscentes de los materiales en los que se encuentran[188]. En algunos casos, tales como el material $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{2+}$, los excitones atrapados en la impureza aparecen a energías menores que los estados de configuración $f^{n-1}d^1$, siendo responsables de las emisiones anómalas del material, las cuales se caracterizan por un valor del desplazamiento Stokes muy alto respecto a la excitación localizada $f^n \rightarrow f^{n-1}d^1$ [188]. En otros casos, los excitones se encuentran a energías mayores que los estados de configuración $f^{n-1}d^1$, jugando un papel importante en la dinámica de la deslocalización electrónica desde los niveles excitados $f^{n-1}d^1$, lo cual da lugar a ionizaciones y afecta la eficiencia de la luminiscencia[189, 190]. Lo que tienen en común todos estos casos, es que en todos ellos se postula la existencia de excitones atrapados en la impureza para explicar las características especiales de los espectros de los materiales activados, que no pueden ascribirse únicamente a los conjuntos de configuraciones f^n o $f^{n-1}d^1$ por sí solos. Sin

embargo, la descripción microscópica de estos excitones hasta ahora ha sido bastante imprecisa, siendo definidos únicamente como pares electrón-hueco, describiendo muy poco la naturaleza del estado electrónico. Por tanto, la estructura electrónica de estos excitones atrapados en la impureza es una cuestión fundamental.

En este trabajo presentamos una caracterización microscópica detallada de excitones atrapados en la impureza en cristales $Cs_2GeF_6:U^{4+}$. Su estructura electrónica ha sido estudiada mediante el método relativista AIMP de *cluster* en la red[50, 30], descrito en el Capítulo 3.3, en combinación con métodos de correlación electrónica basados en funciones de onda multireferenciales[137, 97, 98, 107, 106], Capítulo 4. Mediante estos métodos obtenemos, de una manera directa y no empírica, la geometría local de los excitones atrapados en la impureza, sus superficies de energía potencial y sus funciones de onda multielectrónicas. Los estados calculados presentan las dos características microscópicas principales descritas por McClure y Pédrini[187]: (i) su densidad electrónica está deslocalizada fuera del volumen del defecto UF_6 , y (ii) la distancia de enlace U-F es muy corta, más cercana a la que presentan los defectos de uranio pentavalente que a la de los defectos de uranio tetravalente. Estos estados excitados están agrupados en un conjunto de configuración de carácter dominante $5f^17s^1$ del uranio. Estos resultados no habían sido anticipados hasta ahora, y muestran la habilidad de los orbitales difusos de impurezas de elementos f para actuar como trampas electrónicas en cristales iónicos.

Los estados excitados de configuración dominante $5f^17s^1$ aparecieron, de manera inesperada, durante el cálculo de los estados de configuración $5f^16d^1$ descrito en el Apartado 8.2[28]. Estos estados no aparecieron, a energías comparables, en cálculos de sistemas similares, tales como $Cs_2NaYCl_6:U^{3+}$ [72] o $Cs_2ZrCl_6:U^{4+}$ [71]. Dichos niveles $5f^17s^1$ se encontraron en el sistema $Cs_2GeF_6:U^{4+}$ a energías mayores que los estados $5f^16d(t_{2g})^1$ y menores que los estados $5f^16d(e_g)^1$. El estudio detallado de su geometría local y de sus funciones de onda revelan distancias de equilibrio significativamente más cortas y funciones de onda más difusas que aquellas correspondientes a los conjuntos de las configuraciones $5f^2$ y $5f^16d(t_{2g})^1$, lo cual sugiere, por un lado, su carácter de excitones atrapados en la impureza, y por otro, la necesidad de validar el tamaño del defecto, las bases moleculares, y el espacio activo usados en el cálculo de su estructura electrónica, con el objetivo de verificar si los estándares utilizados en el estudio de las estructuras electrónicas de estados localizados, como $5f^2$ o $5f^16d(t_{2g})^1$, son válidas para este tipo de estados excitados.

En este trabajo hemos explorado la extensión de los estándares utilizados para determinar el tamaño del defecto, la base molecular y el espacio activo, de manera que la convergencia en las energías y en las funciones de onda de los estados $5f^17s^1$ sea aceptable. Presentamos los resultados de este análisis en la Sección 8.4.1, en la que se muestra la estabilización de las funciones de onda $5f^17s^1$ cuando se permite su deslocalización. Presentamos su estructura electrónica, calculada con los nuevos estándares definidos en la Sección 8.4.1, en las secciones 8.4.2, 8.4.3 y 8.4.4, donde se discute la naturaleza de excitón atrapado en la impureza de estos estados excitados. También

señalamos algunas cuestiones básicas, como por qué los estados $5f^17s^1$ pueden ser identificados como excitones atrapados en la impureza según McClure y Pédrini, si son estados pertenecientes a la impureza o a la banda de conducción, dónde reside su densidad electrónica, y cuándo y por qué los orbitales difusos de los elementos f pueden actuar como trampas electrónicas.

8.4.1. Deslocalización y estabilización de la energía.

Hemos investigado los efectos de agrandar el tamaño del *cluster* desde la opción normal, es decir, la impureza y sus primeros vecinos, $(\text{UF}_6)^{2-}$, a incluir la siguiente esfera que rodea al defecto, es decir, los ocho siguientes cationes Cs^+ , situados en las posiciones $(1/4, 1/4, 1/4)$ del cristal, formando un cubo alrededor del octaedro UF_6 , dando lugar al defecto $(\text{UF}_6\text{Cs}_8)^{6+}$. En este nuevo *cluster*, la estructura electrónica de los cationes Cs^+ se mantiene congelada, representandolos con los mismos potenciales modelo AIMP usados cuando estos centros formaban parte del potencial de red en los cálculos del *cluster* $(\text{UF}_6)^{2-}$, tal y como describimos en la Sección 6.3. Sin embargo, ahora incorporamos orbitales vacíos $6s$ del Cs , los cuales están disponibles para que la función de onda del *cluster* pueda expandirse. La función de estos nuevos orbitales vacíos $6s$ del Cs es doble, por un lado, las nuevas funciones atómicas permiten a los orbitales moleculares del *cluster* deslocalizarse hacia las posiciones de los Cs^+ . Por otro lado, los nuevos orbitales permiten aumentar el espacio de configuraciones de referencia con nuevas configuraciones del tipo $5f^1(\text{U})6s^1(\text{Cs})$, lo cual se corresponde con la sugerencia de McClure de que el electrón excitado podría deslocalizarse sobre los segundos vecinos de la impureza[187].

Para este propósito, hemos obtenido un orbital atómico $6s$ a partir de un cálculo Hartree-Fock de valencia en el estado $6s^1-^2S$ del Cs , usando 13 Gaussianas primitivas de tipo s [118] como funciones de base totalmente descontráidas, y representando los orbitales congelados del Cs^+ por su potencial modelo AIMP del usado como potencial de red[28] en el Apartado 6.3. Este orbital atómico $6s$, junto con los orbitales $5p$ del Cs^+ , constituyen la base mínima $[1s]$ y $[1s1p]$ de la Tabla (8.5). El papel del orbital $5p$ en la base es el de permitir a los orbitales moleculares la ortogonalidad con los orbitales congelados $5p$ del Cs [30]. Además de estas dos bases mínimas, hemos realizado cálculos con distintas descontracciones de las bases, desde la base $[2s1p]$ hasta $[6s1p]$, y añadiendo funciones de polarización p [132], las bases $[2s2p]$ y $[3s2p]$, también incluidas en la Tabla (8.5).

En la Tabla (8.5) se presentan los efectos de las funciones atómicas del Cs en las energías de transición de estados representativos de los conjuntos de configuración $5f^16d(t_{2g})^1$, $5f^17s^1$ y $5f^16d(e_g)^1$. Todos los resultados ahí expuestos se han obtenido a partir de cálculos de *cluster* embebido independientes del espín SA-CASSCF, manteniendo el mismo espacio activo utilizado en el Apartado 6.3, es decir, generando todas las posibles configuraciones resultantes de la distribución de dos electrones de capa abierta en 13 orbitales moleculares activos de simetría a_{2u} , t_{1u} , t_{2u} , t_{2g} , e_g y a_{1g} ,

Tabla 8.5: Efectos producidos por las funciones de base del Cs sobre las energías de transición a estados electrónicos representativos de las configuraciones $5f^16d(t_{2g})^1$, $5f^17s^1$, y $5f^16d(e_g)^1$. Los cálculos de *cluster* en la red ha sido realizados a nivel CASSCF($5f,6d,7s$), a la distancia de enlace U–F 4.000 bohr (2.117 Å). Se han usado los conjuntos de base U[$6s5p6d5f1g$] y F[$3s4p1d$], de la referencia [28]. Los Cs se sitúan en las posiciones $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ del cristal. Todos los valores en cm^{-1} .

		Absorción desde $5f^2-1^3T_{1g}$					
Defecto	base del Cs	$5f^16d(t_{2g})^1$			$5f^17s^1$	$5f^16d(e_g)^1$	
		1^3E_u	1^3A_{1u}	1^3A_{2u}	2^3E_u	2^3A_{2u}	3^3E_u
$(UF_6)^{2-}$	none	41334	41935	42452	46882	70033	86346
$(UF_6Cs_8)^{6+}$	[1s]	41318	41910	42439	46862	68338	86360
	[1s1p]	41315	41909	42435	46859	68378	86385
	[2s1p]	41306	41882	42435	46839	66601	86475
	[3s1p]	41303	41875	42435	46833	65846	86520
	[4s1p]	41314	41888	42440	46841	65346	86522
	[5s1p]	41314	41889	42440	46841	64991	86526
	<u>[6s1p]</u>	41315	41889	42441	46841	64883	86523
	[2s2p]	41310	41877	42438	46837	66598	86306
	[3s2p]	41298	41867	42427	46825	65593	86323

de carácter predominante $5f$, $6d$ y $7s$ del uranio, respectivamente. Vamos a referirnos a estos cálculos como CASSCF($5f,6d,7s$).

Los resultados presentados en la Tabla (8.5) indican que los efectos que producen las funciones añadidas sobre las energías de transición son despreciables para los estados de configuración $5f^16d(t_{2g})^1$ y $5f^16d(e_g)^1$, mientras que dichos efectos son grandes para los estados representativos del conjunto $5f^17s^1$. Dado que las funciones del Cs añadidas permiten a los orbitales moleculares transferir densidad electrónica hacia las posiciones de los Cs, estos resultados indican la naturaleza relativamente deslocalizada de los estados $5f^17s^1$. Además, muestran que dicha deslocalización de las funciones de onda $5f^17s^1$ da lugar a una estabilización de la energía considerable, de unos 5000 cm^{-1} . Según los resultados, hemos elegido la base [6s1p] para realizar los cálculos del conjunto de configuración $5f^17s^1$, ya que la convergencia de los resultados obtenida con dicha base es razonable.

Además de las extensiones de base descritas anteriormente, también hemos comprobado los efectos de otras dos posibles extensiones de la base molecular. Hemos complementado el conjunto de base Cs [3s1p] con una función Gaussiana extra de tipo

s en la base del uranio, la base $\text{U}[7s5p6d4f1g]$. Esta base permite que el orbital $7s$ del uranio sea más difuso, debido a que el valor del exponente más pequeño de las funciones Gaussianas de la base estándar del uranio es 0.026560343, y los valores de los exponentes de las funciones añadidas son $\zeta_s=0.01$ y $\zeta_s=0.005$. Los resultados muestran que los efectos producidos al incorporar estas funciones son despreciables en las energías de transición, por lo que no la incluiremos en nuestros cálculos. Lo mismo ocurre con los efectos producidos al extender la base molecular estándar con cinco funciones Gaussianas de tipo s , contraídas como $[1s]$, colocadas en las posiciones $(1/2, 0, 0)$, las cuales han sido arbitrariamente elegidas como el orbital atómico $2s$ del ion en la red Cs_2GeF_6 . Sus efectos en las energías de transición son también despreciables.

Como comentamos anteriormente, McClure y Pédrini[187] sugirieron que el excitón atrapado en la impureza en el material $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{2+}$, está formado por un hueco producido en la posición de la impureza Yb^{2+} , y un electrón deslocalizado fuera del volumen del defecto YbF_8 , sobre los siguientes 12 vecinos Sr^{2+} . Una descripción similar para el caso del cristal $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ sugiere un hueco producido en los iones U^{4+} , y un electrón excitado deslocalizado más allá del *cluster* UF_6 , sobre los siguientes 8 vecinos Cs^+ . Una forma de incluir esa sugerencia en los cálculos es permitir la incorporación de los orbitales moleculares vacíos de carácter principal $6s$ del Cs al espacio activo, añadiendo un conjunto de orbitales vacíos a_{1g} , t_{2g} , a_{2u} y t_{1u} al espacio activo CAS. De esta manera, pueden aparecer estados excitados de configuración principal $\text{U}5f^1\text{Cs}6s^1$ en los cálculos de la función de onda y de la energía realizados a nivel CASSCF y niveles de cálculos superiores. En este trabajo hemos realizado este tipo de cálculo, usando los conjuntos de base $[6s5p6d4f1g]$ para el uranio, $[3s4p1d]$ para el flúor, y $[3s1p]$ para el Cs, sin embargo los resultados muestran que, cuando estos estados aparecen, sus energías son mucho más altas que las los estados de configuración $5f^17s^1$ y $5f^16d(e_g)^1$.

8.4.2. Fuga de carga más allá del volumen del *cluster* UF_6 .

Los resultados presentados en la Sección anterior, 8.4.1, describen, en parte, el alcance de la deslocalización de los estados $5f^17s^1$. Por un lado, muestran la deslocalización de las funciones de onda $5f^17s^1$, ya que la mezcla orbital con las funciones de base del Cs permite cierta pérdida de carga hacia las posiciones de los Cs, lo cual produce una estabilización en la energía. Por otro lado, los resultados también muestran que el electrón excitado no se transfiere completamente a los cationes Cs, ya que los estados excitados de configuración dominante $\text{U}5f^1\text{Cs}6s^1$ aparecen a energías mucho más altas que las de los estados de configuración $5f^17s^1$ y $5f^16d(e_g)^1$. Teniendo esto en cuenta, podemos decir que el electrón excitado está muy deslocalizado, pero que se encuentra en posiciones más cercanas a la impureza de lo que en principio podría esperarse.

En la Figura (8.4.2) se muestra el alcance de la deslocalización por medio de las representaciones de los orbitales moleculares naturales de carácter predominante

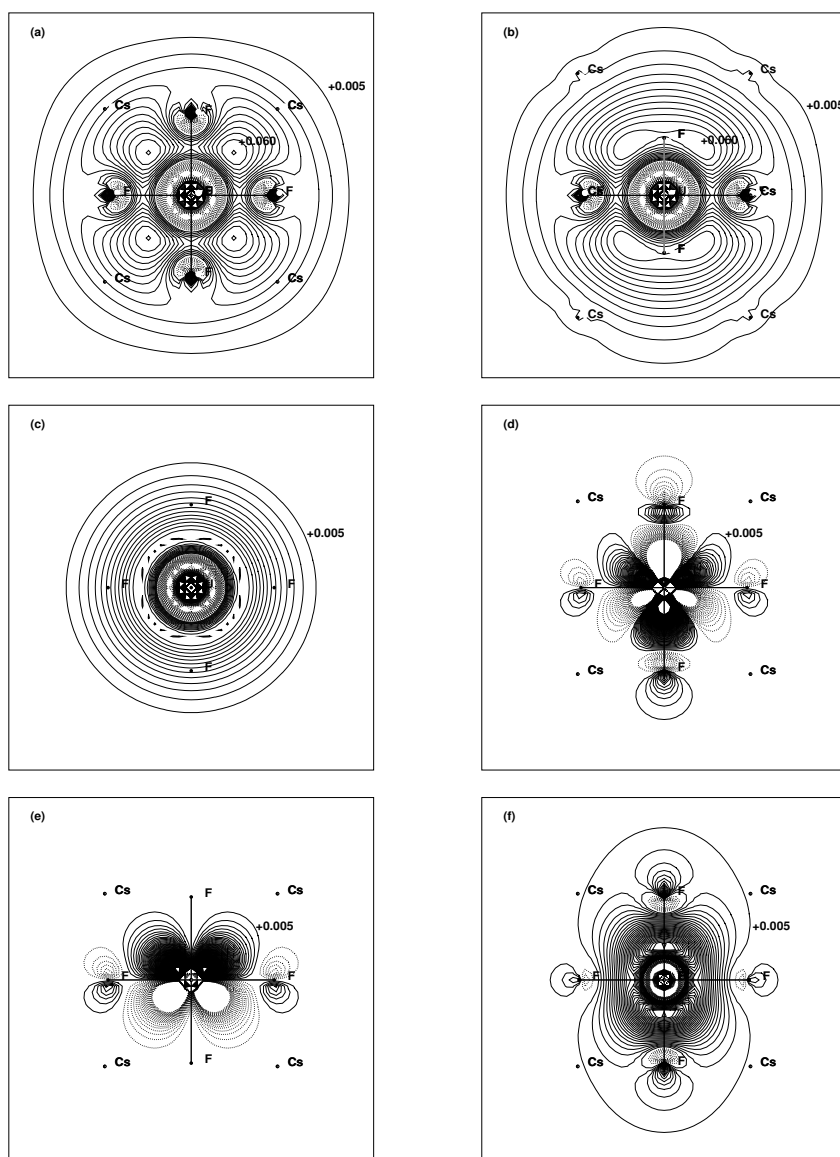


Figura 8.4: (a) y (b): orbitales moleculares naturales del carácter dominante $7s$ del U en el estado $5f^1 7s^1 -2^3A_{2u}$, calculado a una distancia $R(U-F)=4.000$ bohrs (2.117\AA); plano ecuatorial del octaedro UF_6 , y plano perpendicular al eje (110) . (c): orbital atómico natural $7s$ del estado excitado $5f^1 7s^1 -2^3F$ del ion libre U^{4+} ; se representan las etiquetas de los F en las coordenadas en las que aparecen en la figura (a). (d), (e) y (f): plano ecuatorial de los orbitales moleculares naturales de carácter dominante $5f(t_{1u})$, $6d(t_{2g})$ y $6d(e_g)$ del U , en los estados $5f^2 -1^3T_{1g}$, $5f^1 6d(t_{2g})^1 -1^3T_{1u}$ y $5f^1 6d(e_g)^1 -5^3T_{1u}$, respectivamente, calculados a distancias 2.170 , 2.170 y 2.223\AA , respectivamente.

$7s$ del estado $5f^1 7s^1 -^3A_{2u}$ (Figuras (8.4.2)(a) y (b)), calculadas a una distancia cercana a su distancia de equilibrio. El gráfico (8.4.2)(a) muestra el plano ecuatorial del octaedro UF_6 , y el gráfico (8.4.2)(b) muestra el plano perpendicular al eje (110). La Figura (8.4.2)(c) muestra el orbital atómico $7s$ calculado en el estado excitado $5f^1 7s^1 -^3F$ del ion libre U^{4+} , en el cual se han añadido etiquetas (F) en las posiciones en las que aparecerían los átomos de flúor en la representación ecuatorial de la Figura (8.4.2)(a) para facilitar la comparación entre ambas. Las Figuras (8.4.2)(d), (e) y (f) muestran los planos ecuatoriales de los orbitales moleculares naturales de los estados $5f^2 -^1T_{1g}$, $5f^1 6d(t_{2g})^1 -^1T_{1u}$ y $5f^1 6d(e_g)^1 -^5T_{1u}$, de carácter dominante $5f(t_{1u})$, $6d(t_{2g})$ y $6d(e_g)$ respectivamente, calculados a distancias cercanas a sus distancias de equilibrio.

La naturaleza deslocalizada del orbital molecular $7s$ puede concluirse fácilmente mediante la Figura (8.4.2), comparando las Figuras (a) y (b) con el orbital atómico $7s$ en la Figura (c), y mediante la comparación de la Figura (a) con los orbitales moleculares $5f(t_{1u})$, $6d(t_{2g})$ y $6d(e_g)$ representados en las Figuras (d)-(f). La extensión radial del orbital molecular $7s$ es mayor, y puede observarse una fuga de carga considerable a través de las caras del octaedro UF_6 , más allá del máximo de densidad observado en las direcciones (111), apuntando a las posiciones de los Cs. La reducción de carga en el interior del octaedro UF_6 es evidente a la vista de la Figura. De ella también puede concluirse que la deslocalización de la carga ocurre de manera que ésta evita las proximidades de los fluoruros.

Todo lo descrito anteriormente, junto con la estabilización de la energía observada en la Sección 8.4.1, sugiere el siguiente balance de interacciones: Cuando un electrón $5f$ es excitado a orbitales muy difusos de la impureza, como el orbital atómico $7s$ del uranio, en el pequeño volumen creado por los seis fluoruros, aparecen fuertes repulsiones electrón-electrón que pueden reducirse por una fuga de carga como la observada en las Figuras (8.4.2)(a) y (b), retirando carga del interior del *cluster*. Así, tan pronto como a la función de onda se le da la flexibilidad suficiente para expulsar carga fuera, mediante el uso de funciones de base localizadas en el Cs, se produce una estabilización de la energía, como se observa en la Tabla (8.5). Es importante resaltar que, en este balance de interacciones, un factor clave es el tamaño del volumen que forman los ligandos, relativo a la extensión del orbital atómico difuso desde el cual el electrón es excitado. En efecto, el trabajo previo realizado en el sistema $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{U}^{4+}$ [71], y otros trabajos realizados en nuestro grupo, indican que cuando los ligandos crean un volumen grande, como el caso del defecto UCl_6 , el electrón puede alojarse en el orbital $7s$ del uranio sin producir una fuga de carga significativa, es decir, permite que la carga del electrón $7s$ permanezca esencialmente dentro del *cluster*, de la misma manera que los estados localizados normales de impurezas de elementos f (Figuras (8.4.2)(d)-(f)).

Aún así, la fuga de carga desde el volumen del *cluster* UF_6 observada en los estados $5f^1 7s^1$ del $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ es limitada, como demuestran la Figura (8.4.2), la convergencia en las energías de estabilización de la Tabla (8.5), y las altas energías que presentan los estados $\text{U}5f^1\text{Cs}6s^1$. Esto puede tomarse como una indicación de que

los estados excitados estudiados, aunque presentan una deslocalización significativa, pueden ser considerados aún como estados de la impureza y no como estados de la banda de conducción. En este sentido, el término "atrapado en la impureza" parece apropiado.

8.4.3. Superficies de energía potencial: acortamiento de las distancias de enlace.

Las superficies de energía potencial del modo de respiración del *cluster* UF_6 y sus parámetros espectroscópicos, distancias de equilibrio R_e , frecuencias de vibración totalmente simétricas $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, y diferencias de energía mínimo a mínimo T_e , calculadas para los estados de las configuraciones $5f^2$, $5f^16d(t_{2g})^1$, $5f^17s^1$ y $5f^16d(e_g)^1$, se presentan en la Figura (8.5) y las Tablas (8.6) y (8.7). Los resultados independientes del espín se muestran en la gráfica izquierda de la Figura (8.5) y en la Tabla (8.6). Comparando los resultados a nivel CASSCF($5f,6d,7s$) con los obtenidos a nivel MS-CASPT2(F48,U20), en los que se incluye la correlación electrónica dinámica asociada con 68 electrones de valencia, ocupando los orbitales moleculares de carácter principal $2s$, $2p$ del flúor y $5d$, $6s$, $6p$, $5f$ y $6d$ del uranio, podemos deducir los efectos de la correlación dinámica. En la parte izquierda de la Figura (8.5) se representan las superficies de energía potencial de los defectos $(UF_6)^{2-}$ calculadas a nivel MS-CASPT2(F48,U20), y se incluyen, además, las curvas de energía potencial de los estados $5f^1$ de los defectos $(UF_6)^{-1}$ de uranio pentavalente calculados al mismo nivel. Los resultados que incluyen correlación dinámica y efectos espín órbita se muestran en la parte derecha de la Figura (8.5) y en la Tabla (8.7). Los resultados correspondientes a los conjuntos de configuración $5f^2$ y $5f^16d(t_{2g})^1$ son los obtenidos en los Apartados 8.1 y 8.2. Los resultados de los conjuntos de configuración $5f^17s^1$ y $5f^16d(e_g)^1$ son los obtenidos en esta Sección[191], utilizando el tamaño de *cluster* y el conjunto de base descrito en el Apartado 8.4.1.

A nivel de cálculo independiente del espín [MS-CASPT2(F48,U20)], las distancias de equilibrio de los estados $5f^17s^1$, cuyo valor medio es de $R_e=2.10\pm0.01\text{\AA}$ (Tabla (8.6)), son significativamente más cortas que las correspondientes a los estados $5f^2$, cuyo valor medio es de $R_e=2.174\pm0.008\text{\AA}$ (Tabla (8.1) del Apartado 8.1). Además, su R_e presenta un valor cercano a la distancia de equilibrio de los estados $5f^1$ de los defectos $(UF_6)^{-1}$, en el que el uranio presenta estado de oxidación +5, y cuyo valor medio de R_e es de $2.068\pm0.001\text{\AA}$. Si observamos la gráfica derecha de la Figura (8.5), en la que se incluyen los efectos espín órbita, vemos que la inclusión de dichos efectos no cambia los resultados que acabamos de describir.

El acortamiento en la distancia de equilibrio de los estados $5f^17s^1$, ocurre junto con la disminución de carga electrónica dentro del volumen del *cluster* UF_6 , descrita en el Apartado 8.4.2, lo cual sugiere que el acortamiento de esta distancia de enlace es una consecuencia de la deslocalización de la carga electrónica a través de los límites del *cluster*. Estos resultados apoyan el acortamiento del enlace supuesto por McClure y Pédrini[187] para los excitones atrapados en la impureza como consecuencia del hueco

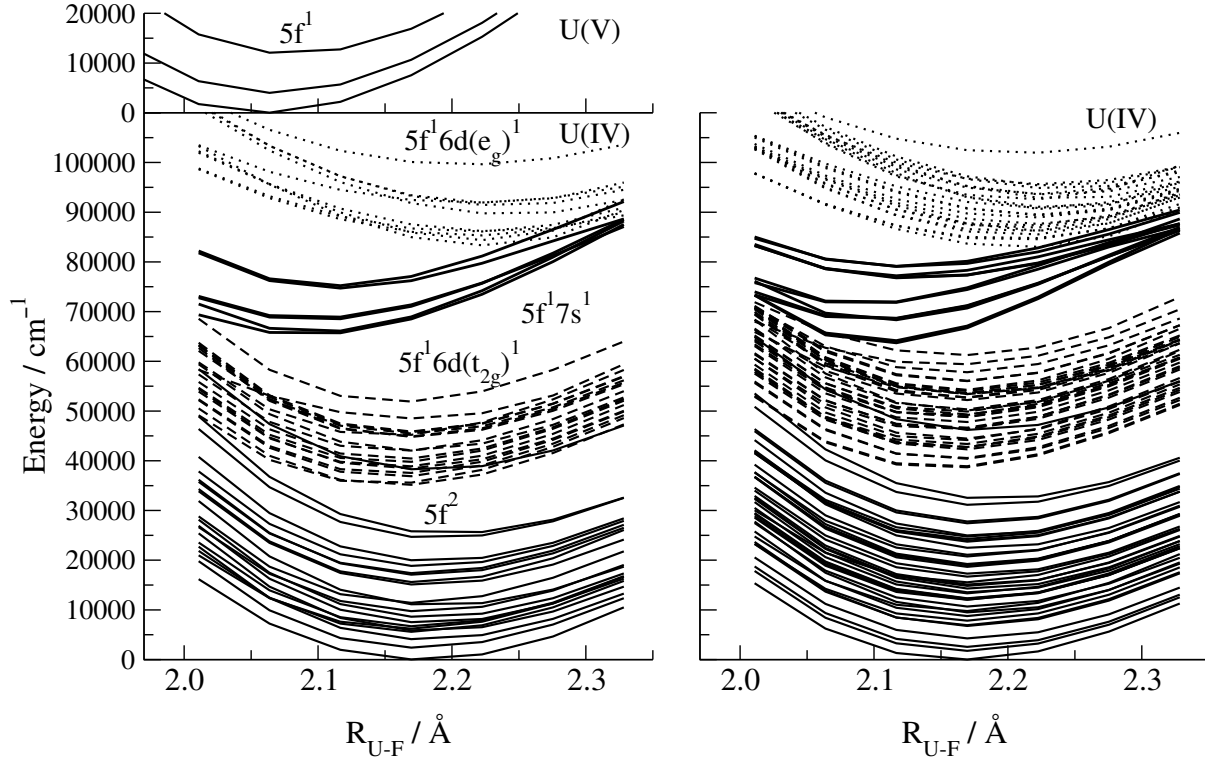


Figura 8.5: Superficies de energía potencial del modo respiratorio de los conjuntos $5f^2$ (líneas negras), $5f^16d(t_{2g})^1$ (líneas verdes), $5f^17s^1$ (líneas rojas) y $5f^16d(e_g)^1$ (líneas azules), de $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$. El conjunto $5f^1$ de $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{5+}$ se presenta en la parte superior de la figura. Todos los resultados incluyen efectos de red y correlación electrónica. Gráfica izquierda: cálculos independientes del espín. Gráfica derecha: cálculos espín órbita.

creado en la posición de la misma.

También es significativo el aumento en los valores de las frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, de los estados $5f^17s^1$ comparadas con los valores de los estados de otros conjuntos de configuración, como podemos ver al comparar las Tablas (8.6) y (8.7) con las Tablas (8.4) y (8.3) del Apartado 8.3 y 8.2 respectivamente. Este aumento es consistente con que la impureza de uranio presente un estado de oxidación más alto en los estados $5f^17s^1$. De hecho, a nivel de cálculo MS-CASPT2(F48,U20), el valor medio de las $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ obtenido para los estados $5f^1$ del defecto $(\text{UF}_6)^1$ es de 652 cm^{-1} , muy parecido al obtenido para el conjunto $5f^17s^1$, cuyo valor medio es de $605 \pm 43 \text{ cm}^{-1}$.

Resulta interesante observar cómo los niveles de energía $5f^17s^1$ se agrupan en las distancias cercanas a su R_e , donde las interacciones interconfiguracionales no pertur-

Tabla 8.6: Constantes espectroscópicas de los estados de configuración $5f^17s^1$ y $5f^16d(e_g)^1$ del defecto $(UF_6Cs_8)^{6+}$ en la red Cs_2GeF_6 calculadas con el Hamiltoniano independiente del espín. Distancias de enlace U-F, R_e , en Å; frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, en cm^{-1} ; diferencias de energía mínimo-mínimo T_e , relativas al estado fundamental $5f^2-1^3T_{1g}$, en cm^{-1} . Valores medios y desviaciones cuadráticas medias etiquetados como $\langle 5f^17s^1 \rangle$ y $\langle 5f^16d(e_g)^1 \rangle$.

Estado	CASSCF($5f,6d,7s$)			MS-CASPT2(F48,U20)		
	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e
$\langle 5f^17s^1 \rangle$	$2.11 \pm 0,01$	575 ± 29		$2.10 \pm 0,01$	605 ± 43	
2^3A_{2u}	2.104	583	67842	2.088	595	59592
2^1A_{2u}	2.105	613	68785	2.086	689	59957
3^3T_{2u}	2.109	538	71005	2.092	588	62556
3^1T_{2u}	2.109	595	71064	2.091	602	62769
4^3T_{1u}	2.127	545	76407	2.109	561	69166
4^1T_{1u}	2.124	577	76947	2.109	596	69497
$\langle 5f^16d(e_g)^1 \rangle$	$2.24 \pm 0,01$	576 ± 83		$2.22 \pm 0,01$	493 ± 69	
4^1T_{2u}	2.240	716	82320	2.211	586	77590
5^3T_{1u}	2.213	642	82983	2.231	633	78624
3^3E_u	2.245	511	82155	2.214	459	79575
3^1E_u	2.240	508	85318	2.212	455	80348
4^3T_{2u}	2.252	586	83892	2.229	452	80444
5^3T_{2u}	2.259	631	85890	2.241	488	83865
6^3T_{1u}	2.254	668	87730	2.230	522	85531
5^1T_{1u}	2.248	521	91676	2.217	432	86091
5^1T_{2u}	2.251	505	93103	2.224	483	86274
6^1T_{1u}	2.251	476	100316	2.216	418	93916

ban significativamente la forma de las superficies de energía potencial calculadas (ver Figura (8.5) y los valores T_e de las Tablas (8.6) y (8.7)). A nivel de cálculo independiente del espín, se puede observar una estructura de 3 niveles correspondientes a los estados $3,1A_{2u}$, $3,1T_{2u}$ y $3,1T_{1u}$, siendo las diferencias de energía entre los estados de alto y bajo espín menores de 370 cm^{-1} . Cuando incluimos el acoplamiento espín órbita, se observa una estructura en 5 niveles, correspondientes a los estados etiquetados como $E_{2u}[5/2(^2F)]$, $G_u[5/2(^2F)]$, $E'_{2u}[7/2(^2F)]$, $G'_u[7/2(^2F)]$ y $E_{1u}[7/2(^2F)]$, siendo las diferencias de energía entre los subniveles menores de 600 cm^{-1} (ver Tabla (8.7)). La estructura en 3 niveles se corresponde con el desdoblamiento del campo octaédrico de una capa $5f$. Análogamente, la estructura en 5 niveles se corresponde con el desdoblamiento del campo de los *spinors* $5f_{5/2}$ y $5f_{7/2}$. Estos dos tipos de empaquetamientos sugieren una interacción electrónica $5f$ - $7s$ muy débil, de unos cientos de cm^{-1} . Estos resultados indican que las densidades electrónicas $5f$ y $7s$ están muy separadas entre sí. Esta es otra manera en la que los resultados expresan la deslocalización

Tabla 8.7: Resultados de los cálculos en $(\text{UF}_6\text{Cs}_8)^{6+}$ incluyendo el potencial modelo de la red Cs_2GeF_6 , correlación electrónica de 68 electrones de valencia, y efectos relativistas escalares y espín órbita. Se incluyen las distancias de enlace U–F, R_e (en Å); frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ (en cm^{-1}); energías de transición mínimo-mínimo, T_e (en cm^{-1}), relativas al estado fundamental $5f^2-1A_{1g}$; análisis de las funciones de onda espín órbita; y fuerzas de oscilador de absorción, f . Se etiquetan los valores promedio y sus desviaciones cuadráticas medias como $\langle 5f^17s^1 \rangle$ y $\langle 5f^16d(e_g)^1 \rangle$. Para comparar: $R_e = 2.165$ Å para el estado fundamental $5f^2-1A_{1g}$ [27].

Estado	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e	Pesos de las funciones de onda independientes del espín ^a						$f \times 10^2$ ^b
conjunto $5f^17s^1$ ^c										
$\langle 5f^17s^1 \rangle$	2.099 ± 0.006	631 ± 70								
$E_{2u}[5/2(^2F)] \times e_{1g}[1/2(^2S)]$										
11 T_{2u}	2.097	778	63516	62.41	2^3A_{2u}	25.98	3^3T_{2u}	11.53	3^1T_{2u}	
4 A_{2u}	2.098	743	64091	58.01	2^1A_{2u}	41.70	3^3T_{2u}			
$G_u[5/2(^2F)] \times e_{1g}[1/2(^2S)]$										
12 T_{1u}	2.099	695	68124	77.42	3^3T_{2u}	14.66	4^1T_{1u}	7.85	4^3T_{1u}	0.000
8 E_u	2.096	588	68368	76.33	3^3T_{2u}	23.58	4^3T_{1u}			
12 T_{2u}	2.095	612	68446	49.79	3^1T_{2u}	25.86	3^3T_{2u}	24.18	4^3T_{1u}	
$E'_{2u}[7/2(^2F)] \times e_{1g}[1/2(^2S)]$										
13 T_{2u}	2.090	594	71480	40.40	3^3T_{2u}	37.44	2^3A_{2u}	22.09	3^1T_{2u}	
5 A_{2u}	2.089	633	71573	58.24	3^3T_{2u}	41.67	2^1A_{2u}			
$G'_u[7/2(^2F)] \times e_{1g}[1/2(^2S)]$										
9 E_u	2.104	589	76837	76.31	4^3T_{1u}	23.57	3^3T_{2u}			
14 T_{2u}	2.104	591	76860	75.65	4^3T_{1u}	16.53	3^1T_{2u}	7.70	3^3T_{2u}	
13 T_{1u}	2.103	617	77027	43.89	4^1T_{1u}	33.66	4^3T_{1u}	22.39	3^3T_{2u}	0.000
$E_{1u}[7/2(^2F)] \times e_{1g}[1/2(^2S)]$										
5 A_{1u}	2.104	563	78823	99.89	4^3T_{1u}					
14 T_{1u}	2.106	568	78891	58.35	4^3T_{1u}	41.38	4^1T_{1u}			0.024
conjunto $5f^16d(e_g)^1$										
$\langle 5f^16d(e_g)^1 \rangle$	2.22 ± 0.02	561 ± 72								
15 T_{2u}	2.209	619	82523	47.70	4^1T_{2u}	32.09	5^3T_{1u}			
15 T_{1u}	2.208	617	83879	50.81	4^3T_{2u}	36.34	3^3E_u			2.715
10 E_u	2.205	572	84183	58.09	4^3T_{2u}	32.85	3^1E_u			
16 T_{2u}	2.201	622	84923	40.02	3^3E_u	35.73	4^3T_{2u}	10.38	5^1T_{2u}	
11 E_u	2.197	604	85610	76.98	5^3T_{1u}	13.75	3^3T_{2u}	5.82	4^3T_{2u}	
6 A_{2u}	2.232	588	86206	67.69	5^3T_{2u}	31.26	4^3T_{2u}			
17 T_{2u}	2.192	553	86728	51.76	5^3T_{1u}	26.82	4^1T_{2u}	7.76	5^3T_{2u}	
16 T_{1u}	2.192	552	87019	78.73	5^3T_{1u}	8.46	6^3T_{1u}			0.696
6 A_{1u}	2.215	521	87580	75.62	5^3T_{1u}	18.91	6^3T_{1u}			
17 T_{1u}	2.200	560	88611	29.81	3^3E_u	26.51	4^3T_{2u}	14.01	5^1T_{1u}	1.095
18 T_{2u}	2.235	530	89375	43.25	4^3T_{2u}	41.80	3^3E_u			
12 E_u	2.227	516	89494	57.23	3^1E_u	26.43	4^3T_{2u}			
19 T_{2u}	2.245	630	90405	75.68	5^3T_{2u}	9.64	4^1T_{2u}			
18 T_{1u}	2.231	520	90826	51.25	6^3T_{1u}	14.48	3^3E_u	12.53	4^3T_{2u}	0.336
7 A_{2u}	2.242	545	90955	67.79	4^3T_{2u}	31.11	5^3T_{2u}			
7 A_{1u}	2.194	672	91927	75.74	6^3T_{1u}	22.24	5^3T_{1u}			
13 E_u	2.270	748	92091	80.24	5^3T_{2u}	6.65	4^3T_{2u}	6.48	6^3T_{1u}	
19 T_{1u}	2.210	539	93548	56.54	5^3T_{2u}	17.50	6^3T_{1u}	9.15	5^1T_{1u}	0.153
20 T_{2u}	2.230	497	93557	40.97	6^3T_{1u}	36.80	5^1T_{2u}	15.69	4^3T_{2u}	
14 E_u	2.230	527	94672	87.16	6^3T_{1u}	8.22	5^3T_{2u}			
21 T_{2u}	2.245	500	95391	50.68	6^3T_{1u}	46.84	5^1T_{2u}			
20 T_{1u}	2.221	458	95638	62.56	5^1T_{1u}	27.34	5^3T_{2u}			0.021
21 T_{1u}	2.219	410	102020	91.67	6^1T_{1u}	5.05	6^3T_{1u}			0.003

^aSe incluyen únicamente pesos de alto %, correspondientes al cálculo a distancia $R(\text{U-F}) = 2.117$ Å (para el conjunto $5f^17s^1$) y $R(\text{U-F}) = 2.223$ Å (para el conjunto $5f^16d(e_g)^1$).

^bFuerzas de oscilador para las absorciones $1A_{1g} \rightarrow iT_{1u}$, calculadas a la distancia de equilibrio del estado fundamental: 2.165 Å.

^cLos estados del conjunto $5f^17s^1$ se agrupan en relación al acoplamiento entre los estados $(\text{UF}_6)^{1-}$ $5f^1$ y un electrón s .

del electrón $7s$, apoyando, junto con las conclusiones de los anteriores apartados, la identificación de los estados $5f^17s^1$ como excitones atrapados en la impureza de uranio.

8.4.4. Propiedades espectroscópicas de los excitones $5f^17s^1$ atrapados en la impureza de uranio.

Hemos calculado las fuerzas de oscilador de las absorciones permitidas por dipolo eléctrico, absorciones $5f^2 -1A_{1g} \rightarrow 5f^17s^1 -i T_{1u}$, calculadas usando las funciones de onda a la distancia de equilibrio del estado fundamental $R_e=2.165\text{\AA}$, tal y como hicimos en los Apartados 8.2 y 8.3. Dichas fuerzas de oscilador (Tabla (8.7)), son mucho más pequeñas que la correspondiente a la transición más intensa $5f^2 -1A_{1g} \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1 -1T_{1u}$, cuyo valor es de $f = 6,55 \times 10^{-2}$ (Tabla (8.1), Apartado 8.2). Este valor tan bajo para las fuerzas de oscilador es consistente con la regla de selección atómica aplicable a transiciones con $|\Delta l| > 1$, y debería hacer difícil la detección de los excitones $5f^17s^1$ en el espectro de absorción. No es probable que emitan, tampoco, teniendo en cuenta su solapamiento con los estados de mayor energía de configuración $5f^16d(t_{2g})^1$, el cual debería dar lugar a un decaimiento no radiativo muy eficiente hasta niveles más bajos en energía de configuración $5f^16d(t_{2g})^1$. Sin embargo, este decaimiento no radiativo eficiente debería hacer que la detección de los excitones fuera más sencilla en los espectros de excitación, donde la emisión se monitoriza desde el estado más bajo en energía $5f^16d(t_{2g})^1 -1E_u$. Por otro lado, se han detectado excitones atrapados en la impureza, localizados a energías mayores que los estados $f^{n-1}d^1$ y menores que la banda de conducción, mediante estudios de fotoconductividad, los cuales permiten deducir la diferencia de energía entre los excitones atrapados en la impureza y el límite de la banda de conducción[189], por lo que sería interesante realizar este tipo de estudios en los excitones $5f^17s^1$ del material $Cs_2GeF_6:U^{4+}$.

También se presentan, en la Tabla (8.7), los resultados de estados de mayor energía, de configuración $5f^16d(e_g)^1$. La interacción entre éstos y los estados $5f^17s^1$ a largas distancias de enlace U-F es muy grande, lo cual perturba la forma de sus curvas de energía potencial debido a la aparición de cruces evitados, y afecta a su estructura de equilibrio, como puede verse en la Figura (8.5) y en la dispersión de los valores de R_e y $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ a lo largo del conjunto de estados de dicha configuración.

8.5. Estudio el ion libre U^{4+} .

En este apartado vamos a estudiar la espectroscopia de los estados de configuración $5f6d^1$ del ion libre U^{4+} en fase gas, ya que el estudio quimicuántico del espectro $5f-5f$ se llevó a cabo previamente[71].

El cálculo de la estructura electrónica de iones actínidos en fase gas es muy interesante, ya que en la literatura no existen datos experimentales, con la excepción del ion

libre U^{4+} . Los datos que habitualmente se toman como experimentales en estos iones, en realidad son el resultado de extrapolaciones a partir de experimentos en estado sólido.

Además, el estudio del ion libre es importante por su utilidad en la interpretación de la espectroscopia del U^{4+} dopado en la red, y porque permite estimar la calidad de las bases utilizadas, del operador espín órbita, y del nivel de correlación electrónica que se incluye en los cálculos, por comparación con valores experimentales disponibles, o con cálculos teóricos de gran precisión, como por ejemplo los cálculos relativistas Dirac-Coulomb de *coupled cluster* de la referencia [192].

En este apartado presentamos los resultados de los estados excitados de configuración $5f^1 6d^1$ del U^{4+} en fase gas. Los detalles de estos cálculos aparecen en el Apartado 6.4. Además, comparamos dichos resultados con los datos experimentales disponibles, lo cual nos permite estimar los errores asociados con el operador espín órbita y el operador de desplazamiento de estados independientes del espín utilizados en los cálculos.

8.5.1. Conjunto de configuración $f^1 d^1$

Hemos calculado los estados de configuración $5f^1 6d^1$ del ion libre U^{4+} en fase gas mediante el Hamiltoniano espín órbita con desplazamientos de estados independientes del espín (sfss). Los detalles de estos cálculos se encuentran descritos en el Apartado 6.4.

El espectro calculado, presentado en la Tabla (8.8), se puede comparar con los resultados experimentales disponibles [193, 173]. Mediante esta comparación es posible hacer una estimación de los errores asociados con el operador espín órbita de Wood-Boring y con el nivel de correlación electrónica de valencia utilizado en los cálculos. De esta manera, se pueden introducir correcciones empíricas al operador de espín órbita y al operador de desplazamientos de estados independientes del espín.

Los resultados espín órbita CI, calculados usando las energías MS-CASPT2(U20) para definir los parámetros de desplazamiento $\delta(iSL)$, tal y como se describe en el Apartado 6.4, y dando un valor de $\lambda^U=1.0$ al factor de escalado de la contribución espín órbita Wood-Boring del uranio (es decir, sin escalar el efecto de acoplamiento espín órbita) se presentan en la primera columna de la Tabla (8.8), y en las Figuras (8.6)(a)-(f), en las que se representa el error en la energía de transición de nuestros cálculos con respecto a los datos experimentales frente a la energía de transición. La representación muestra un error que aumenta con el valor de la energía de la transición. Teniendo en cuenta que el procedimiento usado en los cálculos recoge, en etapas independientes, los efectos de la correlación electrónica, transfiriéndola a cálculos espín órbita CI, en los que se recogen los efectos del acoplamiento mediante el operador espín órbita de Wood-Boring, podemos hacer un análisis de las fuentes de

Tabla 8.8: Espectro de absorción calculado y experimental $5f^2 \rightarrow 5f^16d^1$ del ion libre U^{4+} . λ^U es el factor de escalamiento para el operador espín órbita atómico del uranio. Se incluyen los parámetros de desplazamiento $\delta(iST)$. Todos los valores expresados en cm^{-1} .

Estado	Hamiltoniano espín órbita sfss										experimento			
	$\lambda^U=1.0$		$\lambda^U=0.9$											
			$\delta(^3F)+1000, \delta(^3G)+1400, \delta(^3D)+500, \delta(^3P)+700$											
			$\delta(^1D)+800, \delta(^1F)+300, \delta(^1G)+200$											
3H_4	0.0	0.00	0.00	(65.51	3H	31.25	1G)			0.0	(69	3H	28	1G)
3F_2	-528.42	-501.72	312.52	(61.77	3F	34.06	1D)			456	(63	3F	33	1D)
3G_3	2673.49	2670.09	3809.20	(79.80	3G	12.26	1F)			3869	(80	3G	12	1F)
1G_4	6813.08	6034.01	6229.06	(48.98	1G	32.40	3H	18.44	3F)	6355	(51	1G	29	3H)
3F_3	7839.56	7017.74	7938.01	(91.79	3F	7.07	3G)			7849	(92	3F)		
3H_5	9507.07	8687.59	8593.81	(99.52	3H)					8423	(99	3H)		
3D_1	8574.41	8422.27	8779.03	(79.10	3D	12.15	1P)			8871	(77	3D	13	1P)
1D_2	10324.58	9378.39	10105.28	(42.38	1D	36.33	3F	12.14	3D)	10094	(45	1D	36	3F)
3G_4	10153.56	9327.60	10585.27	(94.30	3G)					10517	(94	3G)		
3D_2	13984.49	13117.27	13561.79	(79.49	3D	14.10	3P)			13506	(81	3D	15	3P)
3D_3	13940.26	13135.72	13547.89	(60.13	3D	30.60	1F	9.24	3G)	13590	(59	3D	31	1F)
3F_4	15710.18	14035.74	14777.26	(74.92	3F	18.88	1G)			14661	(74	3F	20	1G)
3P_1	15648.4	14884.16	15413.53	(78.97	3P	15.19	3D)			15557	(78	3P	17	3D)
3G_5	16078.63	14821.00	15935.59	(85.05	3G	14.61	1H)			15825	(86	3G	13	1H)
3P_0	16086.53	15271.29	15869.87	(99.98	3P)					16024	(100	3P)		
3H_6	18048.45	16367.11	16265.80	(99.99	3H)					16089	(100	3H)		
3P_2	21056.28	19551.93	20160.25	(75.13	3P	17.54	1D)			20036	(73	3P	18	1D)
1F_3	23170.83	21519.13	21841.63	(57.09	1F	37.81	3D)			21814	(56	1F	39	3D)
1H_5	25204.36	23949.94	24025.00	(85.35	1H	14.50	3G)			24233	(87	1H	13	3G)
1P_1	31127.15	29581.67	29591.39	(82.00	1P	12.29	3P)			29731	(82	1P	12	3P)

error en los resultados teóricos con respecto a los experimentales.

En un primer análisis, podemos observar que los desdoblamientos espín órbita son sobreestimados con respecto a los observados experimentalmente. Esto se ve claramente si nos fijamos en el desdoblamiento del término 3H en la Figura (8.6)(a). Los niveles espín órbita 3H_4 , 3H_5 y 3H_6 , presentan una alta contribución del término 3H y contribuciones muy bajas de los demás términos, por lo tanto, su desdoblamiento es debido, casi totalmente, al efecto directo de la componente espín órbita del Hamiltoniano, lo que sugiere que la contribución del uranio al operador espín órbita debería ser reducida. Así, si realizamos los cálculos usando un factor de escalado para el operador espín órbita de $\lambda=0.9$ (Ecuación (3.43)), los errores en el desdoblamiento espín órbita decrecen, como se observa en la Figura (8.6)(a).

Después de escalar el operador espín órbita, se observa que las transiciones a los niveles espín órbita resultantes de los términos 3F , 3G , 3P y 1D son calculados unos 1000, 1400, 700 y 800 cm^{-1} demasiado bajos en energía, mientras que el resto de los estados son calculados unos 500 cm^{-1} por debajo en comparación con los datos experimentales, como puede observarse en las Figuras (8.6)(b)-(f), y la Tabla (8.8). Esto sugiere que las energías de dichos términos independientes del espín órbita han sido calculadas a valores demasiado bajos en los cálculos MS-CASPT2(U20), siendo ésta la segunda fuente de error responsable de la discrepancia entre los resultados teóricos y los datos experimentales. Teniendo esto en cuenta, realizamos un último cálculo en el que introducimos las correcciones empíricas que acabamos de describir, a los parámetros de desplazamiento $\delta(iSL)$ del operador $sfss$ (ver detalles de este operador en el Apartado 3.2.3, ecuaciones (3.50) y (3.51)), obteniendo unos nuevos parámetros de desplazamiento $\delta'(iSL)$, que resultan de la adición de un término dependiente de las correcciones atómicas empíricas asociadas con los términos jSL del ion libre, $\delta_{corr}(jSL)$, de la siguiente manera:

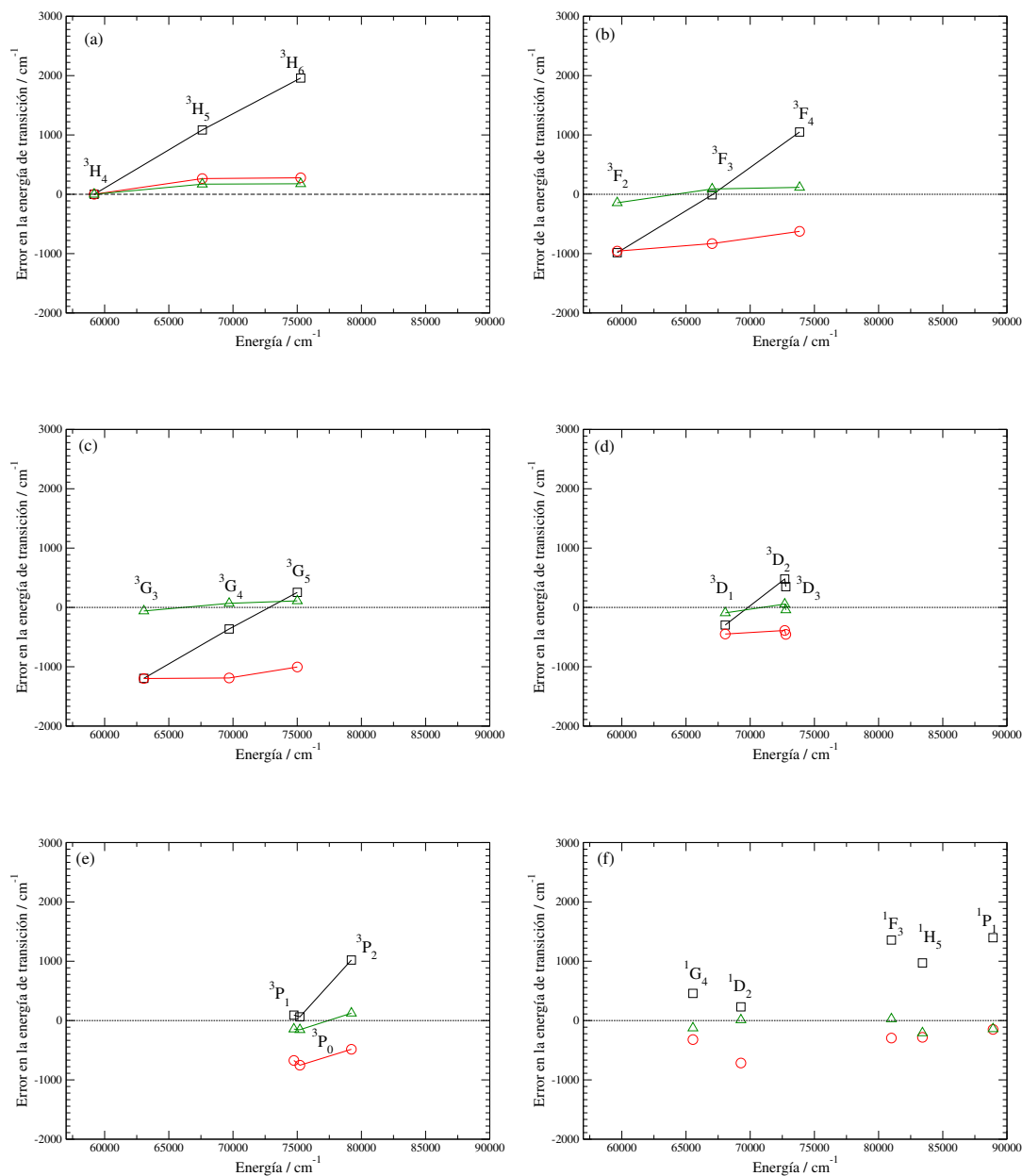
$$\delta'(iSL) = \delta(iSL) + \delta_{corr}(jSL) \quad (8.1)$$

En la Tabla (8.8) se presentan los resultados de este último cálculo, en el que se han utilizado los nuevos parámetros de desplazamiento $\delta'(iSL)$ para cada término independiente del espín del ion libre, aplicando las siguientes correcciones empíricas $\delta_{corr}(jSL)$:

$$\begin{aligned} \delta_{corr}(^3F) &= +1000 \text{ cm}^{-1} & \delta_{corr}(^1D) &= +800 \text{ cm}^{-1} \\ \delta_{corr}(^3G) &= +1400 \text{ cm}^{-1} & \delta_{corr}(^1F) &= +300 \text{ cm}^{-1} \\ \delta_{corr}(^3D) &= +500 \text{ cm}^{-1} & \delta_{corr}(^1G) &= +200 \text{ cm}^{-1} \\ \delta_{corr}(^3P) &= +700 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Los valores $\delta_{corr}(jSL)$ los hemos determinado por comparación de los cálculos en los que utilizamos un factor de escalado $\lambda = 0.9$ para el operador espín órbita,

Figura 8.6: Errores calculados de las energías de transición de los estados $5f^16d^1$ del ion libre U^{4+} con respecto a los datos experimentales de las referencias[193, 173], usando el hamiltoniano espín órbita de Wood-Boring con desplazamientos (sfss). (\square) cálculos espín órbita sfss usando el factor de escalado $\lambda=1.0$ (Ec. 3.43). (\circ) usando $\lambda=0.9$. (\triangle) usando $\lambda=0.9$ y correcciones empíricas $\delta_{corr}(jSL)$ añadidas a los parámetros de desplazamiento (Ec. 8.1).



representados en las Figuras (8.6)(a)-(f), por círculos, con los datos experimentales, última columna de la Tabla (8.8).

En resumen, los cálculos atómicos indican que el operador espín órbita de Wood-Boring sobreestima el acoplamiento espín órbita aproximadamente en un 10 %, lo cual puede corregirse mediante el uso de un factor de escalado $\lambda = 0.9$. Los resultados también indican que el nivel de correlación electrónica subestima las energías de los términos 3F , 3G , 3P y 1D en unos 1000, 1400, 700 y 800 cm^{-1} , y unos 500 cm^{-1} para el resto de los términos, lo cual puede corregirse por medio de unos nuevos parámetros de desplazamiento.

Es importante señalar que los errores asociados al operador de espín órbita y al nivel de correlación electrónica que acabamos de analizar, es de esperar que se propaguen a los cálculos del defecto $(\text{UF}_6)^{2-}$ en la red Cs_2GeF_6 . Por lo tanto, las correcciones aplicadas en este apartado, podrán ser también aplicadas en el estudio del U^{4+} dopado en la red Cs_2GeF_6 . En este sistema, la mezcla de los términos del ion libre en las funciones de onda del defecto es muy grande, producida por el fuerte campo cristalino que producen los fluoruros. Debido a esto, hemos establecido una correspondencia entre los términos del ion libre y los términos del defecto en la red, que presentamos en el Apartado 6.4.1. En la Tabla (6.2) se presenta la estimación de los porcentajes aproximados de términos del ion libre que presentan los términos del defecto en la red, calculados según la Ecuación (6.4). Estos pesos, $w(jSL, iST)$, tabulados en la Tabla (6.2), nos permiten pesar las correcciones $\delta_{corr}(jSL)$ obtenidas anteriormente, obteniendo unos nuevos parámetros de desplazamiento, $\delta'(iST)$, que podremos aplicar en el cálculos de las funciones de onda del defecto $(\text{UF}_6)^{2-}$ en la red Cs_2GeF_6 , mediante la expresión:

$$\delta'(iST) = \delta(iST) + \sum_{jSL} w(jSL, iST) \delta_{corr}(jSL) \quad (8.2)$$

8.6. Conclusiones.

En los apartados anteriores, presentamos los resultados de los cálculos relativistas AIMP de los defectos $(\text{UF}_6)^{2-}$, los cuales incluyen la representación AIMP de la red Cs_2GeF_6 , correlación electrónica dinámica de 68 electrones, y efectos relativistas, incluyendo espín órbita.

También presentamos los resultados del ion libre U^{4+} , los cuales son útiles para comprender la espectroscopia que presenta el *cluster*, y para analizar la calidad del operador espín órbita usado, los conjuntos de base y la correlación electrónica incluida en los cálculos. Utilizamos los resultados obtenidos del ion libre para estimar los errores asociados al uso del operador aproximado espín órbita Wood-Boring, el cual utilizamos también para los cálculos del *cluster*. Estos errores se estiman por comparación de

los resultados del U^{4+} calculados, con los valores experimentales disponibles, de la cual podemos obtener correcciones empíricas al operador espín órbita y al operador de desplazamiento de estados independientes del espín, $sfss$. Teniendo en cuenta que estos errores se espera que se propaguen a los cálculos del *cluster*, podemos introducir dichas correcciones empíricas en los cálculos de la red. Hemos establecido una correspondencia entre los términos del ion libre y los términos del *cluster* en la red, mediante la proyección de las funciones de onda del defecto sobre las funciones de onda del ion libre, lo cual nos permite pesar las correcciones empíricas del operador de desplazamiento de estados independientes del espín, $sfss$. Esta correspondencia muestra la gran mezcla de términos del ion libre en las funciones de onda del *cluster*, mezcla que es cada vez mayor según aumenta la energía de los estados, siendo mayor en el caso de los estados de configuración $5f^16d^1$ que en los estados $5f^2$.

Hemos calculado las distancias de equilibrio del enlace U-F, R_e , las frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, y las energías de los niveles de los conjuntos de configuración $5f^2$, $5f^16d(t_{2g})^1$, $5f^17s^1$ y $5f^16d(e_g)^1$ del *cluster* $(UF_6)^{2-}$ en la red Cs_2GeF_6 , las cuales muestran los grandes efectos que producen los ligandos fluoruro sobre los niveles del ion libre U^{4+} y sus funciones de onda, como se ve claramente en el desdoblamiento de unos 4300 cm^{-1} del término del estado fundamental 3H_4 del U^{4+} .

Hemos realizado una comparación de los efectos de la sustitución de los ligandos de Cl a F, mediante la comparación de los resultados en el cristal $Cs_2ZrCl_6:U^{4+}$ y los resultados de este trabajo, $Cs_2GeF_6:U^{4+}$, sobre los estados de configuración $5f^2$. Encontramos que dichos efectos son muy grandes, el intervalo de energías del conjunto de estados de configuración $5f^2$ aumenta en unos 6000 cm^{-1} al pasar al F, desplazándose todos los niveles a energías mayores, desplazamiento que no es uniforme, por lo que se observan cambios apreciables en el orden de dichos niveles de ambos sistemas. Dicha comparación permite predecir, además, que el proceso de luminiscencia de frecuencia aumentada (*upconversion*) observado en el $Cs_2ZrCl_6:U^{4+}$, debería no tener lugar en el $Cs_2GeF_6:U^{4+}$.

El material $Cs_2GeF_6:U^{4+}$ es desechado como posible material fosforescente basado en procesos de emisión de fotones en cascada iniciados en el nivel $7A_{1g}(^1S_0)$, debido a que dicho nivel se encuentra inmerso en la banda de estados $5f^16d(t_{2g})^1$. Sin embargo, los resultados de la estructura electrónica del conjunto de configuración $5f^2$ son útiles como modelo de alta simetría para comprender por qué el segundo paso de la emisión de fotones en cascada no es eficiente en el cristal $YF_3:U^{4+}$.

Hemos calculado el espectro de absorción $5f^2 \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1$, mediante los resultados de las R_e , $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ y T_e de los estados $5f^2$ y $5f^16d(t_{2g})^1$, y los momentos de transición de dipolo eléctrico correspondientes a todas las transiciones permitidas $5f^2 - 1A_{1g} \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1 - iT_{1u}$, pesados por sus correspondientes fuerzas de oscilador. Se ha comparado dicho espectro con el experimental obtenido por el Prof. M. Karbowiak, siendo dicha comparación bastante satisfactoria, estimándose el error del conjunto de configuración $5f^16d(t_{2g})^1$ calculado, relativo al estado fundamental de configuración $5f^2$, en unos 2500 cm^{-1} . El espectro experimental no presenta estructura vibracional,

por lo que no es posible deducir la energía de los orígenes electrónicos a partir de él. La asignación de las bandas es posible gracias a los resultados teóricos. Estos resultados sugieren que el espectro de absorción experimental puede asignarse a transiciones $5f^2 \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1$, y es el resultado de la superposición de la estructura vibracional formada por los cinco primeros orígenes electrónicos $5f^2 - 1A_{1g} \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1 - iT_{1u}$ ($i=1-5$). Ambos espectros coinciden en que la primera banda, asignada a la transición $5f^2 - 1A_{1g} \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1 - 1T_{1u}$, es mucho más intensa que el resto. Las intensidades relativas de los orígenes $3T_{1u}$, $4T_{1u}$ y $5T_{1u}$ también son comparables en ambos espectros, siendo la intensidad relativa del origen $2T_{1u}$ la única que presenta desacuerdo con el experimento.

El espectro de emisión $5f^16d(t_{2g})^1 \rightarrow 5f^2$ también ha sido obtenido en este trabajo de tesis, y consiste en una serie de bandas anchas e intensas en la región del UV, seguida de bandas cada vez menos intensas en la región del visible y del infrarrojo, las cuales pueden ser asociadas a emisiones desde el estado excitado de menor energía del conjunto de configuración $5f^16d(t_{2g})^1$, el $1E_u$, a un número de niveles del conjunto de configuración $5f^2$. La banda más intensa, cuya energía es de unos 34200 cm^{-1} , puede asociarse con la emisión al componente de mayor energía del estado fundamental 3H_4 del ion libre, el nivel $1T_{2g}$. El valor del desplazamiento Stokes calculado con respecto a la banda de absorción más intensa es de unos 6200 cm^{-1} . Este valor tan alto podría inhibir los procesos de reabsorción, lo cual debería contribuir favorablemente a la eficiencia cuántica de la emisión. Hemos calculado los coeficientes de Einstein para la emisión espontánea, y a partir de ellos el tiempo de vida media, el cual adquiere un valor en el rango de los ns , $33ns$.

Los resultados teóricos señalan al cristal $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ como un potencial láser de estado sólido en la región del UV, y por lo tanto, un material cuya investigación experimental es muy interesante.

Hemos realizado el estudio de los estados excitados de mayor energía $5f^17s^1$ y $5f^16d(e_g)^1$. Encontramos un conjunto de estados, localizados a energías de 63500 a 79000 cm^{-1} , cuya configuración electrónica predominante es $5f^17s^1$, que pueden identificarse como excitones atrapados en la impureza propuestos por McClure y Pédrini en materiales similares. Sus funciones de onda son muy difusas, extendiéndose más allá de la unidad formada por la impureza de U^{4+} y su primera esfera de coordinación de seis fluoruros, y sus distancias de equilibrio U-F son muy cortas. Los resultados muestran la naturaleza deslocalizada del electrón excitado de varias formas: Se observa una mezcla significativa entre el orbital $7s$ del uranio y el $6s$ de su segundo vecino Cs, la cual provoca una estabilización de la energía de esos estados, pero no afecta a las energías de los conjuntos $5f^2$, $5f^16d(t_{2g})^1$ y $5f^16d(e_g)^1$. Como resultado de la deslocalización de la carga, los valores de las distancias de enlace y de las frecuencias de vibración totalmente simétricas, se acercan más a las correspondientes a defectos de uranio U(V), que a las correspondientes a defectos de U(IV). Los niveles de energía aparecen agrupados siguiendo un esquema de 3 niveles en los resultados independientes del espín, y siguiendo un esquema de 5 niveles cuando incluimos el acoplamiento

espín órbita, lo cual se corresponde con el esquema de un electrón $5f$ en un campo octaédrico, interaccionando débilmente con un electrón $7s$ cuyas densidades electrónicas están muy separadas. Los resultados de este trabajo sugieren que cuando un electrón $5f$ es excitado a un orbital $7s$ muy difuso del uranio, cuya densidad electrónica se solapa con la densidad electrónica del pequeño volumen formado por los 6 ligandos fluoruros, se producen fuertes repulsiones interelectrónicas que provocan una fuga de carga significativa hacia las posiciones de los segundos vecinos Cs, disminuyendo la carga dentro del *cluster*, lo cual permite el acortamiento de las distancias de enlace U-F, dando lugar a la formación de excitones atrapados en la impureza. Los resultados sugieren que el tamaño del volumen creado por los ligandos, relativo a la extensión del orbital difuso de la impureza, es el responsable de que se produzca la fuga de carga y se forme el excitón, cuando dicho volumen es pequeño, o de que se forme un estado local de muy alta energía, cuya densidad electrónica permanece dentro del volumen formado por los ligandos, cuando éste es grande. Esto explica por qué, en cristales del tipo del $Cs_2ZrCl_6:U^{4+}$ y $Cs_2NaYCl_6:U^{3+}$, en los que el volumen creado por los cloruros es grande, los estados excitados $5f^17s^1$ aparecen a mayores energías, y su estructura electrónica no presenta características propias de excitones atrapados en la impureza.

Capítulo 9

Conclusiones

Además de las conclusiones individuales que hemos extraído al final de cada capítulo, en este apartado resumimos las conclusiones generales del conjunto de trabajos que se presentan en esta tesis.

- Hemos obtenido los parámetros estructurales (distancias de equilibrio, R_e , y frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$) del estado fundamental de los defectos $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ formados por iones lantánidos trivalentes, Ln^{3+} , (del Ce al Lu) en la elpasolita $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$.
- Hemos utilizado tres modelos de red diferentes para analizar los efectos del entorno sobre la contracción lantánida, definida como $R_e(\text{Lu-Cl})-R_e(\text{Ce-Cl})$: cálculos en el vacío, cargas puntuales (potencial de Madelung), y utilizando el método relativista AIMP de red, todos ellos al mismo nivel CASSCF, sin incluir la correlación electrónica dinámica.
- Los efectos de entorno clásicos producen una disminución en las distancias $R_e(\text{Ln-Cl})$ (0.09-0.06 Å), y un aumento en las frecuencias $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ (23-25 cm^{-1}) en relación a sus valores en el vacío. Los efectos de entorno cuánticos producen una mayor disminución en las distancias $R_e(\text{Ln-Cl})$ (0.13-0.09 Å), y un mayor aumento en las frecuencias $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ (94-67 cm^{-1}). El efecto total del entorno es mayor en la parte izquierda de la serie, es decir, la contracción lantánida disminuye al incluir estos efectos (pasa de un valor de -0.198 a -0.133 Å al incluir el efecto total del entorno).
- A la vista de estos resultados, es necesario incluir los efectos cuánticos del entorno para obtener valores de R_e y $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ aceptables.
- Los efectos de la correlación electrónica producen una disminución en las R_e menor a la producida por los efectos de entorno (0.06-0.07 Å), y dejan prácticamente invariantes los valores de $\bar{\nu}_{a_{1g}}$. Estos efectos de correlación son mayores

en la parte derecha de la serie, por lo tanto, la contracción lantánida aumenta al incluirlos (pasa de -0.133 a -0.143Å).

- La comparación de los valores teóricos, utilizando el modelo AIMP de red a nivel CASPT2, con los valores experimentales disponibles (cristales dopados $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ y $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Pr}^{3+}$, y cristales perfectos $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$) de las frecuencias $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, es satisfactoria.
- Las distancias de equilibrio, R_e , calculadas pueden ser útiles para incluir explícitamente las distorsiones locales que producen los iones Ln^{3+} en la red $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ en el factor estructural del modelo de Judd y Morrison para interpretar la reducción de las transiciones $4f \rightarrow 5d$ en los cristales estudiados.
- Se ha llevado a cabo el estudio espectroscópico del ion libre U^{4+} mediante el método relativista AIMP combinado con métodos basados en la función de onda para incluir la correlación electrónica. Por comparación de los resultados con los datos experimentales, se analiza la calidad del operador espín órbita, de los conjuntos de base y la correlación electrónica utilizados en los cálculos. Se obtienen correcciones empíricas al operador espín órbita y al operador desplazamiento de estados independientes del espín, *sfss*, siendo estas correcciones propagables a los cálculos del ion U^{4+} dopado en la red Cs_2GeF_6 . Se realiza un análisis de la correspondencia entre los términos del ion libre y los términos del defecto en la red.
- Hemos obtenido los parámetros estructurales (distancias de equilibrio, R_e , y frecuencias de vibración totalmente simétricas, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$) y las energías de los conjuntos de estados de las configuraciones $5f^2$, $5f^16d^1$ y $5f^17s^1$ del cristal $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$. Hemos analizado el efecto de los ligandos fluoruro por comparación de la estructura electrónica de los estados $5f^2$ del cristal $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ y el sistema $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{U}^{4+}$. El rango de energías de los estados $5f^2$ al pasar del Cl al F aumenta en unos 6000 cm^{-1} . El estudio de la espectroscopía $5f \rightarrow 5f$ permite conocer cuáles son los posibles estados luminiscentes, lo cual predice que la luminiscencia por el proceso de *upconversion* que se observa en el cristal $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{U}^{4+}$ no tendrá lugar en el sistema $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$.
- A la vista de los resultados obtenidos para los estados $5f^2$ y $5f^16d(t_{2g})^1$, el cristal $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ se desecha como posible material fosforescente por procesos de emisión de fotones en cascada iniciados en el nivel $7A_{1g}(^1S_0)$, debido a que dicho nivel se encuentra inmerso en la banda de estados $5f^16d(t_{2g})^1$.
- Hemos calculado el espectro de absorción $5f^2 \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1$. La comparación de este espectro con el experimental obtenido por M. Karbowiak es muy satisfactoria, estimándose el error del conjunto de configuración $5f^16d(t_{2g})^1$ con respecto al estado fundamental $5f^2$ en unos 2500 cm^{-1} . Los resultados teóricos sugieren que el espectro de absorción experimental puede asignarse a transiciones $5f^2 \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1$, y es el resultado de la superposición de las progresiones vibracionales de los cinco primeros orígenes electrónicos $5f^2 - 1A_{1g} \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1$.

$-iT_{1u}$ ($i=1-5$). Ambos espectros coinciden en que la primera banda, asignada a la transición $5f^2 -1A_{1g} \rightarrow 5f^1 6d(t_{2g})^1 -1T_{1u}$, es mucho más intensa que el resto.

- Hemos obtenido el espectro de emisión $5f^1 6d(t_{2g})^1 \rightarrow 5f^2$. Consiste en una serie de bandas anchas e intensas en la región del UV, seguida de bandas cada vez menos intensas en la región del visible y del infrarrojo, las cuales pueden ser asociadas a emisiones desde el estado excitado de menor energía del conjunto de configuración $5f^1 6d(t_{2g})^1$, el $1E_u$, a un número de niveles del conjunto de configuración $5f^2$. La banda más intensa, cuya energía es de unos 34200 cm^{-1} , puede asociarse con la emisión al componente de mayor energía del estado fundamental 3H_4 del ion libre, el nivel $1T_{2g}$. El valor del desplazamiento Stokes calculado con respecto a la banda de absorción más intensa es de unos 6200 cm^{-1} . Este valor tan alto contribuiría favorablemente a la eficiencia cuántica de la emisión. Hemos calculado el tiempo de vida media de emisión, el cual adquiere un valor en el rango de los ns , $33ns$.
- Estos resultados teóricos apuntan al cristal $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ como un potencial láser de estado sólido en la región del UV, y por lo tanto, un material cuya investigación experimental es muy interesante.
- Encontramos un conjunto de estados, de energías 63500 a 79000 cm^{-1} , entre los conjuntos $5f^1 6d(t_{2g})^1$ y $5f^1 6d(e_g)^1$, que presentan una configuración electrónica predominante $5f^1 7s^1$, los cuales puede identificarse como excitones atrapados en la impureza usando la terminología de McClure y Pedrini en materiales similares.
- Sus funciones de onda son muy difusas, extendiéndose más allá de la unidad formada por la impureza de U^{4+} y su primera esfera de coordinación de seis fluoruros, y sus distancias de equilibrio U-F son muy cortas. Se observa una significativa mezcla entre el orbital $7s$ del uranio y el $6s$ de su segundo vecino Cs, la cual provoca una estabilización de la energía de estos estados.
- Los niveles de energía aparecen agrupados siguiendo un esquema de un electrón $5f$ en un campo octaédrico, interaccionando débilmente con un electrón $7s$ cuyas densidades electrónicas están muy separadas. Los resultados de este trabajo sugieren que cuando un electrón $5f$ es excitado a un orbital $7s$ muy difuso del uranio, cuya densidad electrónica se solapa con la densidad electrónica del pequeño volumen formado por los 6 ligandos fluoruros, se producen fuertes repulsiones electrón-electrón que provocan una significativa fuga de carga hacia las posiciones de los segundos vecinos Cs, disminuyendo la carga dentro del defecto, lo cual permite el acortamiento de las distancias de enlace U-F, dando lugar a la formación de excitones atrapados en la impureza.

Los cálculos realizados durante esta tesis, junto con trabajos anteriores existentes en el campo de impurezas de metales pesados en cristales iónicos, ponen de manifiesto la capacidad de los métodos *ab initio* basados en funciones de onda y combinados con potenciales de red mecanocuánticos para proporcionar información estructural y

espectroscópica relevante en estos sistemas, así como la complementariedad que existe entre la información teórica y los datos experimentales.

Parte III

Apéndices

Apéndice A

Cálculo de la fuerza de oscilador y del tiempo de vida media de emisión espontánea

Fuerza de oscilador

El momento de transición de dipolo eléctrico para la transición desde el estado $|a\rangle$ al estado $|b\rangle$, se calcula mediante la expresión:

$$f_{ab} = \frac{2}{3} \Delta E_{ab} \mu_{ab}^2 \quad (\text{A.1})$$

donde ΔE_{ab} es la energía de la transición vertical $|a\rangle \rightarrow |b\rangle$ en unidades de hartree (1 hartree=219474.625 cm⁻¹), y μ_{ab} se define en términos del momento de transición de dipolo eléctrico (en unidades atómicas) entre uno de los subniveles del estado inicial (γ_a), y todos los n subniveles del estado final ($\sum_{\gamma_b=1}^n$):

$$\mu_{ab}^2 = \sum_{\gamma_b=1}^n |\langle a_{\gamma_a} | \hat{\mu} | b_{\gamma_b} \rangle|^2 \quad (\text{A.2})$$

En la ecuación A.2 únicamente tenemos en cuenta la contribución electrónica, calculada a una determinada configuración nuclear, la correspondiente a la geometría de equilibrio del estado inicial, $|a\rangle$, por lo que los valores de μ_{ab}^2 serán aproximaciones a valores más precisos en los que se incluyan también los efectos de las vibraciones[194].

Tiempo de vida media de emisión.

Los coeficientes de Einstein para la emisión espontánea se calculan como[194, 195]:

$$A_{ab} = \frac{2\omega_{ab}^3 \mu_{ab}^2}{3\varepsilon_0 h c^3} = \frac{16\pi^3 \mu_{ab}^2}{3\varepsilon_0 h \lambda_{ab}^3} \quad (\text{A.3})$$

donde ω_{ab} es la frecuencia angular de la emisión, $\omega_{ab} = 2/\lambda_{ab}$, λ_{ab} es la longitud de onda de la emisión, h es la constante de Plank, c es la velocidad de la luz y ε_0 la permitividad del vacío. Si los valores ΔE_{ab} se expresan en cm^{-1} , y los valores de μ_{ab} en unidades atómicas, podemos expresar los valores A_{ab} como[194]:

$$A_{ab} = 2,02608 \times 10^{-15} \Delta E_{ab}^3 \mu_{ab}^2 \quad (\text{A.4})$$

A partir de los coeficientes de Einstein para la emisión, calculamos el tiempo de vida media para la emisión espontánea desde el estado $|a_{\gamma_a}\rangle$ como:

$$\tau = \frac{1}{\sum_{b < a} A_{ab}} \quad (\text{A.5})$$

donde $b < a$ significa que el sumatorio recorre todos los estados electrónicos $|b\rangle$ de menor energía que el estado emisor $|a_{\gamma_a}\rangle$.

Apéndice B

Aproximación semiclásica dependiente del tiempo de Heller

La aproximación semiclásica dependiente del tiempo de Heller[181, 182], permite calcular el perfil de la banda de espectros de absorción y de emisión.

La intensidad de una absorción viene dada por la expresión:

$$I(\omega) = \omega \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \langle \phi | \phi(t) \rangle dt \quad (\text{B.1})$$

donde ω es la energía de la transición, ϕ es la función vibracional inicial y $\phi(t)$ es la propagación en el estado final.

Si sólo tenemos en cuenta el modo vibracional totalmente simétrico, aplicamos la aproximación armónica y utilizamos el mismo valor de frecuencia de vibración para los estados inicial y final, $\omega_{a_{1g}}$, de forma que:

$$\langle \phi | \phi(t) \rangle = \exp \left[-\frac{\Delta_{a_{1g}}^2}{2} (1 - e^{i\omega_{a_{1g}} t}) - \frac{i\omega_{a_{1g}} t}{2} - iE_0 t - \Gamma^2 t^2 \right] \quad (\text{B.2})$$

donde $\Delta_{a_{1g}}$ es un desplazamiento adimensional definido como:

$$\Delta_{a_{1g}} = \left[\frac{\mu_{a_{1g}} \omega_{a_{1g}}}{\hbar} \right]^{1/2} \Delta Q_{a_{1g}} \quad (\text{B.3})$$

Tomemos como ejemplo el *cluster* octaédrico $(\text{UF}_6)^{2-}$, en ese caso la contribución del modo totalmente simétrico a la distorsión del *cluster* sería:

$$\Delta R_{U-F}(a_{1g}) = \frac{\Delta Q_{a_{1g}}}{\sqrt{6}} \quad (\text{B.4})$$

Por último, E_0 es la energía de transición mínimo a mínimo entre el estado inicial y el estado final, y Γ es un factor arbitrario de ensanchamiento de las líneas vibracionales.

Agradecimientos

Quiero dar las gracias a todos los que me han ayudado a lo largo del desarrollo de esta tesis. A todos los que han compartido conmigo, de una u otra manera, estos años. Gracias, muy especialmente a:

Zoila y Luis, porque todo lo que está aquí escrito, y muchas otras cosas, me lo habéis enseñado vosotros, y no únicamente en lo referente a ciencia, sino también en los demás aspectos de la vida. Por habernos transmitido, durante todos estos años, vuestro conocimiento y vuestra experiencia. Por vuestra paciencia, dedicación y ejemplo, gracias!.

Jose Luis, porque sin ti hubiera tirado por la ventana, más de una vez, el ordenador. Porque siempre has estado ahí cuando ha habido problemas, dudas, o desesperaciones varias. Por compilar lo incompilable. Sin tu apoyo esta tesis no habría sido posible. Gracias por haber sido siempre tan accesible, por compartir tu tiempo, y, por supuesto, tu música! Gracias!

Fernando..qué puedo decirte? Hemos compartido todo lo bueno y lo malo en estos años. Nos hemos reído a carcajadas, hemos cantado, hemos hecho los mejores solos de guitarra, nos hemos tirado de los pelos, y nos hemos desesperado juntos. Creo que nadie mejor que tú sabe lo que significa llegar aquí. Gracias por haber sido el mejor compañero que me puedo imaginar, y por, además, haberte convertido en un buen amigo. Siempre serás mi Mister Google. Muchas gracias!

Ana y Goar, porque aunque ha sido poco el tiempo que hemos compartido despa-cho, ha sido el suficiente para compartir mucho más que eso. Os habéis comido mis últimos momentos de agobio, y aún así siempre habéis estado ahí cuando me hacía falta. Gracias por los momentos "café", que han servido de desahogo en los momentos de tensión. Mucha suerte y gracias!

Alberto, mi solucionador de problemas particular, creo recordar que te debo infinito...Muchas gracias por "perder" tu tiempo para ayudarme en mis múltiples dudas. Aunque parezca mentira, mereció la pena conocerte hace ya diez años? Gracias por

las meriendas, las cervezas, las escapadas por la ventana, las vueltas a la manzana, y mil cosas más. Por introducirme al "maravilloso mundo" del linux y del LaTeX. Por ayudarme en la maquetación de esta tesis, y la difícil elección de los colores adecuados para ciertas cosas. Estos años han tenido más risas y han sido más fáciles gracias a ti. A pesar de nuestro carácter, un pelín cerrado, hemos llegado a conocernos bastante bien, también por eso Muchas gracias!

A Gema, canija dos. Es imposible no incluirte dentro de estos agradecimientos, ya sabes por qué..Creo que has sido la que más ha tragado con mis malos ratos de estos años, pero aún así sigues aguantando mis malos momentos, gracias. Espero que sigamos mucho más tiempo llevandonos así de "mal", para disfrute de algunos, aunque tú y yo sabemos que en el fondo no discutimos tanto, no? Gracias por ayudarme a desahogarme, lo cual no es facil, y por contar conmigo para las cosas más simples, y más complicadas. Gracias por haber sido siempre tú, y por darme la oportunidad de ser yo. Gracias Gemita!

A Paco ("la Paqui"), M Helena ("la Mary"), Carmina, porque los desayunos y las comidas no habrían sido lo mismo sin vosotros. Por los momentos "destierro y congelación" compartiendo cigarros, por los momentos "microondas". Por la "hora de Paco". Por las discusiones "anti-estrés". Por las salidas nocturnas. Por los momentos "marujeo". Gracias!

A "met Barbara". Dank u voor dit jaar! Om de bangheid te verliezen en om zwart in te ruilen voor andere kleuren... Ik zal de volgende dingen nooit vergeten: de springende garnaaljes, de films, de wormpjes, sudoku spelen in het park, en natuurlijk, naar U2 luisteren in de wagen. Dank u!

Ivan, I am so happy we met. Things have changed a lot since Nice. I did not expect this friendship to be as strong as it is right now. We have share a lot of things, the great scape, long lectures, playing cards til midnight, B's... You teach me how friendship can be kept in spite of distance. Thank you for your help, in the scientific field, and in life. Thanks for your trust, and for always been here, behind the laptop... You will always be my special friquettone! Gracie mile!

Nuria, gracias por soportar mis historias del trabajo, y por ayudarme a olvidarlas. Gracias por las noches de juerga, por soportar las caidas en la nieve, por los momentos "Jaima-Al Pino". Gracias por ser muchas veces mi agenda, por ayudarme con mis problemillas burocráticos, y por siempre haber tenido tiempo y ganas para cualquier cosa. Muchas gracias por haber estado aquí, a un salto de ventana!

Rubén, Natalia, Eli, Bubu, Carola, Vero, Castus, María, Graciela, Yago, Ro, Mu, David, Willy... a todos los que no he nombrado aquí. Muchas gracias por vuestra amistad, aunque ultimamente no haya tenido demasiado tiempo para cuidarla... Gracias!

A mis hermanos (los siete), porque, aunque a veces no lo parezca, me habéis enseñado muchas cosas. Por haberme ayudado, alguna que otra vez, en mis prob-

lemillas de bolsillo. Por las escapadas a la nieve, la playa, o cualquier otro sitio. Por haberme echado un cable cuando lo he necesitado. Por todos los momentos de risas, y no tan alegres, que hemos pasado, y que seguiremos pasando. Muchas gracias!

A mis padres, porque me habéis aguantado en casa todo este tiempo, sin quejaros, casi nunca... Por ayudarme siempre que lo he necesitado, y por apoyarme cuando he querido hacer algo. También habéis aguantado, los que más, los malos ratos de estos años, y sobre todo, mis malos humores, con mucha paciencia. Me habéis dado la oportunidad de llegar hasta aquí, poniendo todo lo que ha sido necesario sobre la mesa. Por todo, muchas gracias!

Gracias!

Parte IV

Bibliografía

Bibliografía

- [1] V. N. Makhov, N. M. Khaidukov, N. Y. Kirikova, M. Kirm, J. C. Krupa, T. V. Ouvarova and G. Zimmerer, *J. Lumin.* **87**, 1005 (2000).
- [2] P. A. Tanner, C. S. K. Mak, and M. D. Faucher, *Chem. Phys. Lett.* **343**, 309 (2001).
- [3] *Tunable Solid-State Lasers*, Vol. 47 of *Springer Series in Optical Science*, edited by P. Hammerling, A. B. Budgor, and A. Pinto (Springer, Berlin, 1985).
- [4] *Tunable Solid-State Lasers II*, Vol. 52 of *Springer Series in Optical Science*, edited by A. B. Budgor, L. Esterowitz, and L. G. DeShazer (Springer, Berlin, 1986).
- [5] *Proceedings of the 1993 International Conference on Luminescence*, Vol. 60&61 of *J. Lumin.*, edited by D. S. Hamilton, R. S. Meltzer, and M. D. Sturge (Elsevier, Amsterdam, 1994).
- [6] *Phosphor Handbook*, S. Shionoya and W. M. Yen, editors, (CRC Press, New York, 1998).
- [7] M. Karbowiak, J. Drożdżyński, S. Hubert, E. Simoni, and W. Strek, *J. Chem. Phys.* **108**, 10181 (1998).
- [8] M. Bettinelli and R. Moncorgé, *J. Lumin.* **92**, 287 (2001).
- [9] J. P. Morley, T. R. Faulkner, F. S. Richardson, and R. W. Schwartz, *J. Chem. Phys.* **77**, 1734 (1982).
- [10] F. S. Richardson, M. F. Reid, J. J. Dallara, and R. D. Smith, *J. Chem. Phys.* **83**, 3813 (1985).
- [11] M. F. Reid and F. S. Richardson, *J. Chem. Phys.* **83**, 3831 (1985).
- [12] M. Laroche, M. Bettinelli, S. Girard, and R. Moncorgé, *Chem. Phys. Lett.* **311**, 167 (1999).

- [13] P. A. Tanner, C. S. K. Mak, and M. D. Faucher, J. Chem. Phys. **114**, 10860 (2001).
- [14] P. A. Tanner *et al.*, J. Amer. Chem. Soc. **125**, 13225 (2003).
- [15] B. Ordejón, L. Seijo and Z. Barandiarán, J. Chem. Phys. **119**, 6143 (2003).
- [16] M. F. Reid, L. van Pieterson, R. T. Wegh, and A. Meijerink, Phys. Rev. B **62**, 14744 (2000).
- [17] R. C. Naik and J. C. Krupa, J. Lumin. **31**, 222 (1984).
- [18] D. Piehler, W. K. Kot, and N. Edelstein, J. Chem. Phys. **94**, 942 (1991).
- [19] N. Yu. Kirikova, M. Kirm, J. C. Krupa, V. N. Makhov, G. Zimmerer, and J. Y. Gesland, J. Lumin. **97**, 174 (2002).
- [20] S. V. Godbole, A. G. Page, Sangeeta, S. C. Sabharwal, J. Y. Gesland, and M. D. Sastry, J. Lumin. **93**, 213 (2001).
- [21] M. Kirm, J. C. Krupa, V.N. Makhov, E. Neodin, G. Zimmerer and J. Y. Gesland, J. Lumin. **104**, 85 (2003).
- [22] J. L. Sommerdijk, A. Bril, and A. W. de Jager, J. Lumin. **8**, 341 (1974).
- [23] T. S. Piper, J. DeLuca, and F. Ham, J. Lumin. **8**, 344 (1974).
- [24] S. Kück and I. Sokólska, Chem. Phys. Lett. **364**, 273 (2002).
- [25] E. van der Kolk, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, A. P. Vink, C. Fouassier, and F. Guillen, J. Lumin. **97**, 212 (2002).
- [26] S. Kück, I. Sokólska, M. Henke, M. Döring, y T. Scheffler, J. Lumin. **102**, 176 (2003).
- [27] B. Ordejón, L. Seijo, and Z. Barandiarán, J. Chem. Phys. **123**, 204502 (2005).
- [28] B. Ordejón, M. Karbowiak, L. Seijo, and Z. Barandiarán, J. Chem. Phys. **125**, 074511 (2006).
- [29] B. Ordejón, V. Vallet, J. P. Flament, L. Seijo and Z. Barandiarán. J. Lumin. accepted.
- [30] L. Seijo and Z. Barandiarán, in *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*, edited by J. Leszczyński (World Scientific, Singapore, 1999), Vol. 4, p. 55.
- [31] G. F. Koster and J. C. Slater, Phys. Rev. **95**, 1167 (1954).
- [32] J. C. Slater, Phys. Rev. **92**, 603 (1953).
- [33] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).

- [34] A. H. Wilson, Proc. R. Soc. A **134**, 267 (1932).
- [35] C. S. Nichols, C. G. van de Walle, and T. S. Pantelides, Phys. Rev. B **40**, 5484 (1989).
- [36] C. Pisani, R. Dovesi, and R. Roetti, in *Hartree-Fock ab initio treatment of Crystalline Systems*, Vol. 48 of *Lecture Notes in Chemistry* (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- [37] S. Pantelides, Rev. Mod. Phys. **50**, 797 (1978).
- [38] G. F. Koster and J. C. Slater, Phys. Rev. **96**, 1208 (1954).
- [39] G. F. Koster, Phys. Rev. **95**, 1436 (1954).
- [40] C. Pisani, R. Dovesi, R. Nada, and L. N. Kantorovich, J. Chem. Phys. **92**, 7448 (1990).
- [41] S. Sugano and R. G. Shulman, Phys. Rev. B **130**, 517 (1963).
- [42] S. F. Boys, Rev. Mod. Phys. **32**, 296 (1960); S. F. Boys and J. M. Foster, Rev. Mod. Phys. **32**, 300 (1960);.
- [43] R. McWeeny, Proc. R. Soc. London, Ser. A **253**, 242 (1959); Rev. Mod. Phys. **32**, 335 (1960); M. Kleiner and R. McWeeny, Chem. Phys. Lett. **19**, 476 (1973).
- [44] R. McWeeny, *Methods of molecular quantum mechanics*, 2nd ed. (Academic Press, London, 1989).
- [45] S. Huzinaga and A. A. Cantu, J. Chem. Phys. **55**, 5543 (1971).
- [46] S. Huzinaga, D. McWilliams, and A. A. Cantu, Adv. Quantum Chem. **7**, 187 (1973).
- [47] T. L. Gilbert, Phys. Rev. A **6**, 580 (1972).
- [48] W. H. Adams, J. Chem. Phys. **34**, 89 (1961); **37**, 2009 (1962); **42**, 4030 (1965).
- [49] L. Seijo and Z. Barandiarán, J. Math. Chem. **10**, 41 (1992).
- [50] Z. Barandiarán and L. Seijo, J. Chem. Phys. **89**, 5739 (1988).
- [51] L. Seijo and Z. Barandiarán, J. Chem. Phys. **121**, 6698 (2004).
- [52] J. L. Pascual, J. Schamps, Z. Barandiarán and L. Seijo, Phys. Rev. B **74**, 104105 (2006).
- [53] B. R. Judd, *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy* (Princeton University Press, Princeton, 1965).
- [54] B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths* (Interscience, New York, 1965).

- [55] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (Interscience, New York, 1968).
- [56] S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds* (Academic Press, London, 1978).
- [57] B. R. Judd, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (K. A. Gschneider Jr and L. Eyring, North-Holland, Amsterdam, 1988).
- [58] H. Bethe, Ann. Phys. **3**, 133 (1929).
- [59] J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
- [60] B. O. Roos and P.-O. Widmark, *European Summerschool in Quantum Chemistry 2003* (University of Lund, Lund, Sweden, 2003).
- [61] G. Höjer and J. Chung, Int. J. Quantum Chem. **14**, 623 (1978).
- [62] S. Huzinaga, Comput. Phys. Rep. **2**, 279 (1985).
- [63] S. Katsuki and S. Huzinaga, Chem. Phys. Lett. **147**, 597 (1988).
- [64] R. D. Cowan and D. C. Griffin, J. Opt. Soc. Am. **66**, 1010 (1976).
- [65] J. H. Wood and A. M. Boring, Phys. Rev. B **18**, 2701 (1978).
- [66] R. E. Moss, *Advanced Molecular Quantum Mechanics, Studies in Chemical Physics* (Chapman and Hall, London, 1973).
- [67] Z. Barandiarán, L. Seijo, and S. Huzinaga, J. Chem. Phys. **93**, 5843 (1990).
- [68] L. Seijo, J. Chem. Phys. **102**, 8078 (1995).
- [69] S. Díaz-Megías and L. Seijo, Chem. Phys. Lett. **299**, 613 (1999).
- [70] R. M. Pitzer and N. W. Winter, J. Phys. Chem. **92**, 3061 (1988).
- [71] Z. Barandiarán and L. Seijo, J. Chem. Phys. **118**, 7439 (2003).
- [72] L. Seijo and Z. Barandiarán, J. Chem. Phys. **118**, 5335 (2003).
- [73] C. Teichteil, M. Pelissier, and F. Spiegelmann, Chem. Phys. **81**, 273 (1983).
- [74] C. M. Marian, J. Chem. Phys. **94**, 5574 (1991).
- [75] C. M. Marian, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **99**, 254 (1995).
- [76] F. Rakowitz and C. M. Marian, Chem. Phys. **225**, 223 (1997).
- [77] R. Llusar, M. Casarrubios, Z. Barandiarán, and L. Seijo, J. Chem. Phys. **105**, 5321 (1996).

- [78] F. Rakowitz, M. Casarrubios, L. Seijo, and C. M. Marian, *J. Chem. Phys.* **108**, 7980 (1998).
- [79] M. Casarrubios and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **110**, 784 (1999).
- [80] L. Seijo and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **115**, 5554 (2001).
- [81] B. A. Hess, C. M. Marian, U. Wahlgren, and O. Gropen, *Chem. Phys. Lett.* **251**, 365 (1996).
- [82] Librerías disponibles de datos AIMP de core y de red en formato electrónico, por petición a los autores, o directamente en la dirección electrónica: <http://www.uam.es/quimica/aimp/Data/AIMPLibs.html>.
- [83] MOLCAS version 4, K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülscher, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrády, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, P.-O. Widmark, Lund University, Sweden, 1997.
- [84] R. G. Parr, F. O. Ellison, and P. G. Lykos, *J. Chem. Phys.* **24**, 1106 (1956).
- [85] Z. Barandiarán and L. Seijo, in *Computational Chemistry: Structure, Interactions and Reactivity*, Vol. 77B of *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*, edited by S. Fraga (Elsevier, Amsterdam, 1992), pp. 435–461.
- [86] S. Huzinaga, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **80**, 51 (1991).
- [87] S. Katsuki, *Can. J. Chem.* **70**, 285 (1992).
- [88] S. Katsuki, *J. Chem. Phys.* **98**, 496 (1993).
- [89] H. M. Evjen, *Phys. Rev.* **39**, 675 (1932).
- [90] M. A. Nygren, L. G. M. Pettersson, A. Freitag, V. Staemmler, D. H. Gay and A. L. Rohl, *J. Phys. Chem.* **100**, 294 (1996).
- [91] A. Al-Abdalla, Z. Barandiarán, L. Seijo, and R. Lindh, *J. Chem. Phys.* **108**, 2005 (1998).
- [92] C. Reber, H. U. Güdel, G. Meyer, T. Schleid, and C. A. Daul, *Inorg. Chem.* **28**, 3249 (1989).
- [93] J. L. Pascual, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **98**, 9715 (1993).
- [94] B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **48**, 157 (1980).
- [95] P. E. M. Siegbahn, A. Heiberg, J. Almlöf, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **74**, 2384 (1981).
- [96] P. E. M. Siegbahn, A. Heiberg, B. O. Roos, and B. Levy, *Phys. Scr.* **21**, 323 (1980).

- [97] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, J. Phys. Chem. **94**, 5483 (1990).
- [98] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist and B. O. Roos, J. Chem. Phys. **96**, 1218 (1992).
- [99] E. Schrödinger, Ann. Phys. **81**, 109 (1926).
- [100] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys. **84**, 547 (1927).
- [101] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phill. Soc. **24**, 89 (1928).
- [102] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126 (1930).
- [103] R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 186 (1928).
- [104] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- [105] G. Ghigo, B. O. Roos, and P.-A. Malmqvist, Chem. Phys. Lett. **396**, 142 (2004).
- [106] A. Zaitsevskii and J. P. Malrieu, Chem. Phys. Lett. **223**, 597 (1995).
- [107] J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos and L. Serrano-Andrés, Chem. Phys. Lett. **288**, 299 (1998).
- [108] A. Sommerfeld, Ann. Phys. **51**, 1 (1916).
- [109] L. Visscher, T. Saue, W. C. Nieuwpoort, K. Faegri, and O. Gropen, J. Chem. Phys. **99**, 6704 (1993).
- [110] S. Okada and O. Matsuoka, J. Chem. Phys. **91**, 4193 (1989).
- [111] A. K. Mohanty and E. Clementi, Int. J. Quantum Chem. **37**, 487 (1990).
- [112] L. Visscher, O. Visser, P. J. C. Aerts, H. Merenga and W. C. Nieuwpoort, Comput. Phys. Commun. **81**, 120 (1994).
- [113] E. Eliav and U. Kaldor, Chem. Phys. Lett. **248**, 405 (1996).
- [114] O. Gropen, in *Relativistic Effects in Atoms and Molecules*, Vol. 2 of *Methods in Computational Chemistry*, edited by S. Wilson (Plenum, New York, 1988), p. 109.
- [115] L. L. Foldy and S. A. Wouthuysen, Phys. Rev. **78**, 29 (1950).
- [116] J. Sucher, Phys. Rev. **22**, 348 (1950).
- [117] M. Douglas and N. M. Kroll, Ann. Phys. (N.Y.) **82**, 89 (1974).
- [118] Z. Barandiarán and L. Seijo, Can. J. Chem. **70**, 409 (1992).
- [119] Z. Barandiarán and L. Seijo, J. Chem. Phys. **101**, 4049 (1994).
- [120] W. Gordon, Z. Phys. **40**, 117 (1926).

- [121] O. Klein, Z. Phys. **41**, 407 (1927).
- [122] P. A. M. Dirac, Proc. R. Soc. London, Ser. A **117**, 610 (1928).
- [123] P. A. M. Dirac, Proc. R. Soc. London, Ser. A **118**, 351 (1928).
- [124] P. A. M. Dirac, Proc. R. Soc. London, Ser. A **126**, 360 (1930).
- [125] P. A. M. Dirac, in *The Principles of Quantum Mechanics* (Clarendon Press, Oxford, 4th Edition, 1982).
- [126] C. G. Darwin, Phil. Mag. **39**, 537 (1920).
- [127] G. Breit, Phys. Rev. **34**, 553 (1929).
- [128] G. Breit, Phys. Rev. **36**, 383 (1930).
- [129] L. Seijo, Z. Barandiarán, and E. Harguindey, J. Chem. Phys. **114**, 118 (2001).
- [130] L. Seijo, Z. Barandiarán, and B. Ordejón, Mol. Phys. **101**, 73 (2003).
- [131] T. H. Dunning and P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, edited by H. F. Schaefer III (Plenum, New York, 1977).
- [132] J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, and H. Tatewaki, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, edited by S. Huzinaga, (Elsevier, Amsterdam, 1984).
- [133] L. Seijo and Z. Barandiarán, J. Chem. Phys. **118**, 1921 (2003).
- [134] G. Karlström, R. Lindh, P. A. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P. O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, and L. Seijo, Comput. Mater. Sci. **28**, 22 (2003).
- [135] L. Seijo, Z. Barandiarán, and D. S. McClure, Int. J. Quantum Chem. **80**, 623 (2000).
- [136] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures* (Wiley, New York, 1968).
- [137] B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn, Chem. Phys. **48**, 157 (1980); P. E. M. Siegbahn, A. Heiberg, J. Almlöf, and B. O. Roos, J. Chem. Phys. **74**, 2384 (1981); P. Siegbahn, A. Heiberg, B. Roos, and B. Levy, Phys. Scr. **21**, 323 (1980).
- [138] COLUMBUS suite of programs. (ARGOS, CNVRT, SCFPQ, LSTRN, CGDBG, and CIDBG.) R. M. Pitzer (principal author). See: A. H. H. Chang and R. M. Pitzer, J. Am. Chem. Soc. **111**, 2500 (1989), and references therein for a description. CNVRT and LSTRN have been adapted to handle AIMP integrals by L. Seijo. CIDBG has been modified for spin-free-state-shifted spin-orbit CI calculations by M. Casarrubios.

- [139] I. Sokólska and S. Kück, Chem. Phys. **270**, 355 (2001).
- [140] J. Ehrlich, P. F. Moulton, and R. M. Osgood Jr., Opt. Lett. **4**, 117 (1979).
- [141] M. Nikl, Phys. Status Solidi A **178**, 595 (2000).
- [142] S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystal* (Academic, New York, 1970).
- [143] B. R. Judd, Phys. Rev. Lett. **39**, 242 (1977).
- [144] C. A. Morrison, J. Chem. Phys. **72**, 1001 (1980).
- [145] P. Dorenbos, J. Lumin. **87-89**, 970 (2000).
- [146] P. Dorenbos, J. Lumin. **91**, 91 (2000).
- [147] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Crystallogr. B **25**, 925 (1969).
- [148] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A **32**, 751 (1976).
- [149] W. Küchle, M. Dolg, and H. Stoll, J. Phys. Chem. A **101**, 7128 (1997).
- [150] H. D. Amberger, G. G. Rosenbauer, and R. D. Fischer, Mol. Phys. **32**, 1291 (1976).
- [151] H. D. Amberger, G. G. Rosenbauer and R. D. Fischer, J. Phys. Chem. Solids **38**, 379 (1977).
- [152] P. A. Tanner, J. Dexpert-Ghys, Z. W. Pei and J. Lin, Chem. Phys. **215**, 125 (1997).
- [153] L. Ning, P. A. Tanner, and X. Shangda, Vib. Spectrosc. **31**, 51 (2003).
- [154] L. V. Haley and J. A. Koningstein, J. Raman Spectrosc. **5**, 305 (1976).
- [155] R. W. Schwartz, H. G. Brittain, J. P. Riehl, W. Yeakel and F. S. Richardson, Mol. Phys. **34**, 361 (1977).
- [156] R. W. Schwartz, T. R. Faulkner, and F. S. Richardson, Mol. Phys. **38**, 1767 (1979).
- [157] C. Cheng and P. B. Dorain, J. Chem. Phys. **65**, 785 (1976).
- [158] P. A. Tanner, X. Shangda, L. Yu-long and M. Yi, Phys. Rev. B **55**, 12182 (1997).
- [159] C. D. Flint and P. A. Tanner, Mol. Phys. **53**, 429 (1984).
- [160] S. Hubert, C. Li Song, M. Genet, and F. Auzel, J. Solid State Chem. **61**, 252 (1986).

- [161] N. A. Stump, G. M. Murray, G. D. Del Cul, R. G. Haire, and J. R. Peterson, *Radiochim. Acta* **54**, 129 (1993).
- [162] W. Xu, S. Dai, L. M. Toth, and J. R. Peterson, *Chem. Phys.* **193**, 339 (1995).
- [163] K. M. Murdoch, R. Cavellec, E. Simoni, M. Karbowiak, S. Hubert, M. Illemassene, and N. M. Edelstein, *J. Chem. Phys.* **108**, 6353 (1998).
- [164] P. J. Dereń, W. Stręk, E. Zych, and J. Drożdżyński, *Chem. Phys. Lett.* **332**, 308 (2000).
- [165] M. Illemassene, N. M. Edelstein, K. M. Murdoch, M. Karbowiak, R. Cavellec, and S. Hubert, *J. Lumin.* **86**, 45 (2000).
- [166] J. L. Sommerdijk, A. Bril, and A. W. de Jager, *J. Lumin.* **9**, 288 (1974).
- [167] Sangeeta, S. C. Sabharwal, and J. Y. Gesland, *J. Lumin.* **93**, 167 (2001).
- [168] S. V. Godbole, A. C.-H. Lu, and A. G. Page, *Radiat. Meas.* **37**, 621 (2003).
- [169] R.-L. Chien, J. M. Berg, D. S. McClure, P. Rabinowitz, and B. N. Perry, *J. Chem. Phys.* **84**, 4168 (1986).
- [170] M. Wermuth and H. U. Güdel, *J. Lumin.* **87**, 1014 (2000).
- [171] C. Campochiaro, D. S. McClure, and H. H. Patterson, *Inorg. Chem.* **31**, 2809 (1992).
- [172] L. Ahrens, *Geochim. Cosmochim. Acta* **82**, 890 (1985).
- [173] C. H. H. Van Deurzen, K. Rajnak, and J. G. Conway, *J. Opt. Soc. Amer.* **B 1**, 45 (1984).
- [174] J.-F. Wyart, A. Raassen, P. Uylings, and Y. Joshi, *Phys. Scr.* **T47**, 59 (1993).
- [175] C. D. Flint and P. A. Tanner, *Mol. Phys.* **53**, 437 (1984).
- [176] M. Wagner, N. Edelstein, B. Whittaker, and D. Brown, *Inorg. Chem.* **16**, 1021 (1977).
- [177] J. L. Ryan, J. M. Cleveland, and G. H. Bryan, *Inorg. Chem.* **13**, 214 (1974).
- [178] Z. Barandiarán, N. M. Edelstein, B. Ordejón, F. Ruipérez, and L. Seijo, *J. Solid State Chem.* **178**, 464 (2005).
- [179] F. Ruipérez, Z. Barandiarán, and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **123**, 244703 (2005).
- [180] Z. Barandiarán and L. Seijo, *Theor. Chim. Acta* **116**, 505 (2006).
- [181] E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **62**, 1544 (1975).
- [182] E. J. Heller, *Acc. Chem. Res.* **14**, 368 (1981).

- [183] V. Vallet, L. Maron, C. Teichteil, and J.-P. Flament, *J. Chem. Phys.* **113**, 1391 (2000).
- [184] TRANSO is a companion program to EPCISO [183] computing observables and transition matrix elements for spin-orbit free and spin-orbit states.
- [185] J. I. Zink and K. S. Shin, *Advances in Photochemistry* (PUBLISHER, ADDRESS, 1991), Vol. 16, p. 119.
- [186] B. Ordejón, L. Seijo, Z. Barandiarán and B. O. Roos (unpublished).
- [187] D. S. McClure and C. Pédrini, *Phys. Rev. B* **32**, 8465 (1985).
- [188] C. Pédrini, *Phys. Stat. Sol. A* **202**, 185 (2005).
- [189] E. van der Kolk, S.A. Basun, G.F. Imbusch, and W.M. Yen, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1740 (2003).
- [190] E. van der Kolk, P. Dorenbos, J.T.M. de Haas, and C. W. E. van Eijk, *Phys. Rev. B* **71**, 045121 (2005).
- [191] B. Ordejón, L. Seijo and Z. Barandiarán (*J. Chem. Phys.* accepted).
- [192] E. Eliav, U. Kaldor, and Y. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **51**, 225 (1995).
- [193] J. F. Wyart, V. Kaufman, and J. Sugar, *Phys. Scr.* **22**, 389 (1980).
- [194] J. Oddershede, *Phys. Scr.* **20**, 587 (1979).
- [195] R. C. Hilborn, *Nuc. Phys.* **A492**, 637 (1989).

Parte V

Material suplementario

General introduction

Heavy elements suscite significant interest due to the wide range of applications, from high technology to environment protection. Elements like lanthanides and actinides, included as impurities in hosts, give rise to different spectroscopic properties in these hosts, like laser emission or high-intensity UV/VUV fluorescence, or act as quantum cutters or upconverters. The search for new materials which can be operated as tunable solid-state lasers in a wide spectral range at different temperatures, as quantum cutters or upconverters has motivated a considerable and increasing amount of work in the scientific and industrial communities[3, 4]. Most of the materials which have been investigated as tunable lasers are obtained by growing monocrystals containing adequately chosen impurities which are usually doped in very low concentrations. Frequent host crystals are rock-salt oxides, perovskites, elpasolites, fluorites, etc. Usual impurities are the ions of transition metals (mostly of the first series), ns^2 elements, lanthanides and some actinides, which usually enter the host crystals as substitutional impurities. The combination of host + impurity give rise to different spectroscopic properties which are not observed in any of the isolated systems: the free ion and the perfect crystal. When an impurity or defect is introduced in a particular site of a host perfect crystal, the arrangement of the nuclei around it is usually distorted. This geometrical distortion may be either very localized or extended, depending on the changes in electronic density and charges which occur upon the creation of the defect, but no matter how large the distortion is, the new geometrical arrangement is the expression of the formation of new chemical bonds between the impurity and its nearest neighbours, moulded by the rest of the crystal lattice. Due to the geometrical distortion, some bulk properties are altered and some local properties arise, which are associated to localized electronic states and which depend on the short and long range interactions between the defect and its environment. Once the impurity is doped in the host crystal, it should give rise to absorption and emission bands in spectral regions where the perfect crystal is transparent, none of these bands are observed in any of the isolated systems. Yet, the electronic structure, and spectroscopic properties of the isolated ion, and the chemical composition and crystal structure of the host, are useful a priori information. The key question is when the embedded-impurity bands fulfill the conditions for these spectroscopic properties to appear.

These type of spectroscopic properties depend on the structure of the ground and excited electronic states associated to the impurity, the absorption and emission spectra, and the competition between radiative and non-radiative processes. In this context, ionic crystalline solids doped with lanthanide and actinide ions are important materials from the fundamental and technological point of view[6], most of the interest coming from their luminescent properties associated with local states of the impurity ions. Due to the highly degenerate f shell, these systems present a great amount of excited states of f^n and $f^{n-1}d^1$ manifolds. Many interesting optical properties of the activated crystals depend on these levels and on their relative energies. The bond interactions between the impurity and its nearest neighbours produce a local distortion around the impurity, giving rise to very different local structures of the f^n and $f^{n-1}d^1$ manifolds, which affects their spectroscopic properties. The electronic structure of these levels, together with the selection rules of the electronic transitions, determined which could be the possible luminescent states, and which could lead to non-radiative decay. In this way, the local properties associated to the impurity are strongly influenced by its crystal environment. These properties can be studied both from the theoretical and experimental point of view, and in both fields there is a development of more sophisticated and efficient tools to face these problems.

Very little quantitative information is available on the local geometry of lanthanide and actinide impurities in solids, in spite of the fact that their spectroscopic properties are known to depend on their structural parameters. This local structure is difficult to evaluate from an experimental point of view, as it would require EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) measurements, which demands the use of synchrotron radiation facilities not readily available for all experimenters[8]. In principle, EXAFS experiments could give bond distances and angles between the impurity and its closest neighbours in the f^n ground state of the defect; however, the local geometry in excited $f^{n-1}d^1$ levels is out of reach for direct measurements. Yet it is possible to show that the f^n and $f^{n-1}d^1$ manifolds have different nuclear equilibrium configurations and to estimate the absolute value of their shift, out of the analysis of the absorption and emission band shapes. However, due to the fact that the band shapes depend on the square of the bond length offsets between the initial and final electronic states, it is not possible to obtain information about the sign of the shift.

A good example of the lack of structural information available can be found in the series of Ln^{3+} -doped crystals. Their electronic structure has been extensively studied for decades using spectroscopic techniques[9, 10, 11, 12, 13, 14]. However, no reports on direct experimental measurements of the Ln-Cl bond lengths is available, to our knowledge, even though the expected lanthanide bond length contraction across the series should have an impact on the actual local distortions of the host and on the spectroscopic properties associated with the impurities. In this context, it has been pointed out the need for structural data of the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ defects created in a certain host, which could also be useful to enforce the capabilities of predictive classical models for Ln^{3+} -doped crystals[8, 15].

The absorption and emission electronic transition energies observed with high resolution spectroscopies, and their interpretation, are providing much knowledge on the factors governing the energy differences between the f^n manifolds and the higher $f^{n-1}d^1$ manifolds, and on the energy transfer mechanisms. The spectroscopy of the $4f \rightarrow 4f$ transitions in lanthanides is quite well understood, and reasonably understood for the $5f \rightarrow 5f$ transitions in actinides, which are identified with the help of the crystal field theory (CFT). In these systems the number of CFT parameters is very large, usually above 20, and they cannot be fitted to the experimental data without experiencing numerical problems. However, this shortcoming is often solved by fixing many of these parameters to reasonable values, associated with free ion values, or similar crystals values. Trying to follow the same procedure for the transitions in which $5d$ or $6d$ states of lanthanide or actinide ions are involved is usually impossible[2, 7]. Due to these difficulties, there are only few reports on the $5f^{n-1}6d^1 \rightarrow 5f^n$ spectroscopy of actinides: Pa^{4+} impurities in different crystals[17, 18], and U^{4+} -doped in LiYF_4 [19, 20, 21] and YF_3 [21]. Recently, Kirikova *et al.* [19] have pointed out the scarce number of reports on $5f^{n-1}6d^1 \rightarrow 5f^n$ luminescence, on the one hand, and the lack of theoretical calculations regarding the energy positions of tetravalent actinides in crystal hosts, on the other hand, as circumstances which prevent any predictions regarding the spectra from interconfigurational transitions for actinide ions in different hosts.

These $f^{n-1}d^1$ excited states play an important role in the determination of some processes in which they act as intermediate states, as in Raman scattering and photon upconversion processes. Furthermore, the relative energies of the f^n and $f^{n-1}d^1$ manifolds also determine other important spectroscopic properties, such as the occurrence or not of efficient $f^{n-1}d^1 \rightarrow f^n$ luminescence, which is very important in the field of UV solid state lasers, or quantum cutting processes. Therefore, it is very important the study of the electronic structure of these states, in order to understand the processes in which they are involved.

Nowadays about the 50 % of artificially generated light is provided by luminescence lamps based on the Hg-discharge. Due to environmental reasons, there is a strong intention to replace the Hg by the Xe noble gas. In this context, there have been investigated luminescent materials where after excitation with a high energetic photon, more than one photon is emitted in the visible spectral range. This process is called photon cascade emission (PCE) or quantum cutting. Pr^{3+} -doped materials have been extensively investigated[22, 23, 24, 25, 26] as possible quantum cutters, due to its energy level scheme, in which the higher $4f^2$ state, associated with the 1S_0 level of the free ion, is located energetically lower than the lowest state of $4f^15d^1$ configuration. This is a necessary condition for quantum cutting processes to occur. Given that the first step in photon cascade emission in Pr^{3+} -doped materials occurs in the ultraviolet spectral range[26], U^{4+} -doped fluorides has been investigated as more interesting phosphor, since this emission occurs in the visible. The interest of investigating U^{4+} in fluoride hosts is related to the wide transparency window of the fluorides that allows for the study of high energy electronic states in the UV or VUV. However, the fluoride hosts studied so far, of which LiYF_4 [20, 19, 21] and YF_3 [21] are good

examples, accomodate the U^{4+} impurities in low-symmetry sites and lead to charged defects, all of which make it very difficult to get detailed descriptions of the defects actually formed and of their electronic structure. The need for charge compensation leads to several U^{4+} defects whose luminescence properties sum up into a complex emission spectra. In this context, the study of U^{4+} defects in highly symmetric (in particular centrosymmetric) fluoride hosts is timely and interesting because of two reasons: Their potentiality as either UV solid-state lasers or as quantum cutters in the visible and, their use as highly symmetric models for more complex, low-symmetry U^{4+} -doped fluorides. Consequently, we have decided to study the electronic structure and spectroscopy of U^{4+} defects in cubic Cs_2GeF_6 host[27, 28, 29]. In the Cs_2GeF_6 crystal U^{4+} ions substitute for Ge^{4+} host ions creating neutral, octahedral $(UF_6)^{2-}$ defects.

Under these circumstances, wave function based *ab initio* methods can provide useful structural and spectroscopic information about these electronic states. These methods, though approximate, are a useful predictive tool that can be applied to materials that have not been synthesized to explore the potential interest of their electronic structure and experimental study.

The systems studied in this work demand special methodological requirements because of their features. The relativistic effects are unavoidable in f -elements. The dynamic correlation effects are also very important, where the correlation of large number of electrons are predictable. The effects of the crystalline environment and its interactions with the defect created by the impurity must be also included. All three contributions are taking into account by using the *Ab Initio* Model Potential (AIMP) embedded cluster Hamiltonian, which embodies relativistic and host effects in nonparametric model potentials, and multireference wavefunction based methods that take into account electron correlation within the cluster unit.

Ab Initio calculations are capable to provide relevant structural and spectroscopic information of crystalline solids doped with lanthanide and actinide ions, both in their ground and excited states[14, 15]. They allow the calculation of potential energy surfaces, transition energies, energy gaps, and the identification of the possible luminescent states. It is possible also to obtain the absorption and emission spectra from them. In addition, they provide useful fundamental information, such as electron correlation and spin orbit effects.

In this thesis we performed a quantum chemical structural and spectroscopic study of lanthanides and actinides as impurities in ionic crystals. We firstly have performed a quantum chemical study of the lanthanide bond length contraction on Ln^{3+} -doped Cs_2NaYCl_6 crystals, from Ce to Lu. The lanthanide-chlorine bond length, R_e , and the frequency of the symmetric stretching mode, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, of the $(LnCl_6)^{3-}$ octahedral defect clusters embedded in Cs_2NaYCl_6 have been calculated for all 14 Ce^{3+} to Lu^{3+} impurities in their ground $4f^n$ electronic state, using the *Ab Initio* Model Potential (AIMP) embedded cluster method, which include relativistic effects and electron correlation within the $(LnCl_6)^{3-}$ defect clusters and quantum mechanical interactions between

the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ electronic group and the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ embedding host ions. Simpler (*in vacuo* and *Madelung*) representations of the embedding host are also considered in order to ascertain the contributions of separate cluster-lattice interaction terms of the AIMP embedded cluster Hamiltonian to the bonding properties and their variation across the lanthanide series. The analysis of the results show that host effects, particularly those of quantum mechanical nature, strongly contribute to strengthen the Ln-Cl bonds and that the Ln-Cl bonding properties are less sensitive to the host going right in the series, from Ce to Lu. The intracuster electron correlation effects on the bond lengths are significant, reduce the bond distance values, and grow from Ce to Lu, whereas they are negligible on the frequencies of the symmetric bond stretching mode.

The second part of this thesis is focused on the structural and spectroscopic study of U^{4+} impurities doped in a cubic fluoride: the Cs_2GeF_6 ionic crystal, which is a new recent synthesized material[28], as a consequence of the results obtained in this thesis. In this crystal the U^{4+} ions substitute for Ge^{4+} retaining octahedral site symmetry which is useful to interpret the electronic transitions, and also to use it as a highly symmetric model for more complex, low-symmetry U^{4+} -doped fluorides. U^{4+} -dope in fluoride hosts are very interesting systems to their potentiality as either tunable UV solid-state lasers, or as phosphor systems based on quantum cutting or cascade luminescence in the visible range. Our goal is to determined whether $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ will act as quantum cutter, or as solid-state laser in the UV range. Whether one or the other occurs depends on the relative position of the $5f^2$ and $5f^16d^1$ manifolds, but also on the energy range of both manifolds and the number and size of energy gaps appearing between the numerous excited states. Therefore, we have studied the electronic structure of the $5f^2$ and $5f^16d^1$ manifolds, their energy ranges, the crystal field splittings on the levels, and their correspondence with the free ion levels. During the study of the $5f^2$ and $5f^16d^1$ manifolds, a new manifold of states with dominant $5f^17s^1$ configuration appears, which might be considered U^{4+} trapped excitons. Together with their local structure, the energies of the $5f^2$ levels are obtained and analyzed, which allow to suggest which are the possible $5f^2$ luminescent levels. In particular, $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ is ruled out as a phosphor material based on cascade emission initiating in the $5f^2$ crystal level emparented with the $\text{U}^{4+} {}^1S_0$ state, because it appears to be immersed in the $5f^16d(t_{2g})^1$ band. We perform a detailed study of the electronic structure of the $5f^16d^1$ manifold, whose lowest levels could be responsible for intense UV absorption and laser emission. We decided to conduct an experimental and theoretical study of the absorption spectrum, which shows a number of intense and broad absorption bands, of which the lowest, peaking about 38000 cm^{-1} shows significantly more intensity than the rest. It is also shown that there is a large energy gap between the bottom of the $5f^16d(t_{2g})^1$ manifold and the closest lower $5f^2$ level, which should result in low non-radiative decay and efficient UV emission. We have computed the emission spectrum of U^{4+} in Cs_2GeF_6 crystals, which consists of a series of broad, intense bands in the UV followed by broad and increasingly weaker bands in the visible and near infrared spectral range. Altogether, the theoretical results point out the $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ crystals as potential UV solid state lasers and, therefore, as interesting targets for

experimental study. We have studied the new set of states of main configuration U $5f^17s^1$, that has been found from 63500 to 79000 cm^{-1} , and can be identified with the impurity-trapped excitons proposed by McClure and Pédrini in similar materials. Their wavefunctions are very diffuse, extending the unit made by the U^{4+} impurity and its first six fluoride ions, and the U-F bond lengths are very short. This result has never been anticipated by simpler models and reveals the unprecedented ability of diffuse orbitals of f -elements impurities to act as electron traps in ionic crystals.

General conclusions

This chapter is a brief summary of the results obtained in the present thesis.

- We have obtained structural parameters (equilibrium bond lengths, R_e , and breathing mode vibrational frequencies, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$) of the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ defect clusters embedded in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ for all 14 Ce^{3+} to Lu^{3+} impurities in their ground $4f^n$ electronic state.
- We have used three models of the embedding host in order to analyzed the host effects to the bonding properties and their variation across the lanthanide series: *in vacuo* calculations, point charges (*Madelung*), and AIMP embedded cluster calculations, all of them at the same CASSCF level.
- The effects of a clasical embedding (*Madelung*) reduces the R_e values by 0.09-0.06Å, and increases the vibrational frequencies by 23-25 cm^{-1} . The quantum mechanical interaction terms of the AIMP embedding further reduce the bond lengths by 0.13-0.009Å, and add a further increase of some 94-67 cm^{-1} on the vibrational frequencies. The overall host effects are more sensitive going left in the series from Lu to Ce, that is, the inclusion of the host effects reduces the lanthanide bond length contraction (from -0.198 to -0.133Å).
- The results show that the quantum mechanical terms of the embedding should have been included in order to obtain accurate R_e and $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ values.
- The intracuster electron correlation adds a smaller reduction on the R_e (0.06-0.07Å), and they are negligible on the frequencies of the symmetric bond stretching mode. This electron correlation effects grow from Ce to Lu, that is, the inclusion of the electron correlation effects increases the lanthanide bond length contraction (from -0.133 to -0.143Å).
- Comparison between the calculated and available experimental values of the vibrational frequencies (on the doped crystals $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ and $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Pr}^{3+}$, and perfect crystals $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$) are very satisfactory.

- The calculated bond distance values should be useful to explicitly include the local distortions the Ln^{3+} produced in the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ host in the structural factor of the Judd-Morrison model for $4f \rightarrow 5d$ transitions.
- We have performed the spectroscopic study of the U^{4+} free ion by using the AIMP method, combined with wavefunction based methods to take into account the electron correlation. The errors associated with the spin-orbit operator and with the level of valence-electron correlation used can be analyzed by comparing the computed and measured values. This analysis allows to introduce empirical corrections to the spin-orbit operator and to the spin-free-state-shifting operator, corrections that can be propagate onto de embedded cluster calculations. In addition, we also establish the correspondence between free ion and embedded-cluster terms, which will be useful to weight the empirical corections.
- We have obtained structural parameters (equilibrium bond lengths, R_e , and breathing mode vibrational frequencies, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$) as well as the energies of the $5f^2$, $5f^16d^1$ and $5f^17s^1$ manifolds of $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ crystal. The effects of Cl-to-F chemical substitution are discussed by comparison with isostructural $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{U}^{4+}$; they are found to be very large, the energy range of the $5f^2$ manifold increases by 6000 cm^{-1} and all levels shift to higher energies, but the shift is not uniform and noticeable changes of order are observed going from $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{U}^{4+}$ to $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$. The spectroscopic study of the $5f^2$ manifold allows the prediction of the possible luminescent levels, which predicts the quenching of the green-to-blue upconversion luminescence experimetally detected on $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{U}^{4+}$.
- The results obtained for the $5f^2$ and $5f^16d(t_{2g})^1$ manifolds rule out $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ as a phosphor material based on cascade emission initiating in the $5f^2$ crystal level emparented with the $\text{U}^{4+} {}^1S_0$ state, because it appears to be immersed in the $5f^16d(t_{2g})^1$ band.
- The $5f^2 \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1$ absorption spectrum has been computed. Its comparision with the experimental one obtained by M. Karbowskiak is very satisfactory, and allows to estimate the error of the calculated $5f^16d(t_{2g})^1$ manifold relative to the $5f^2$ ground state in 2500 cm^{-1} . The results of the quantum chemical calulations suggest that the experimental absorption spectrum can be assigned to $5f^2 \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1$ transitions and is due to the superposition of the vibronic structure built on the five lowest $5f^2 -1A_{1g} \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1 -iT_{1u} (i=1-5)$ electronic origins. Both the experimental and theoretical absorption spectrum profiles agree in that the first band, assigned to the $5f^2 -1A_{1g} \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1 -1T_{1u}$, is much more intense than the rest.
- We have computed the $5f^16d(t_{2g})^1 \rightarrow 5f^2$ emission spectrum of U^{4+} in Cs_2GeF_6 crystals. It consists of a series of broad, intense bands in the UV followed by broad and increasingly weaker bands in the visible and near infrared spectral range, which appear to be associated with emissions from the lowest $5f^16d(t_{2g})^1$ excited state, $1E_u$, to a numnber of levels of the $5f^2$ manifold. The most intense

band, peaking at 34200 cm^{-1} , is associated with emission to the forth and highest component of the 3H_4 U^{4+} ground state, the $1T_{2g}$ crystal level. The Stokes shift with respect to the most intense absorption band is calculated to be about 6200 cm^{-1} , which large value should result in low luminescence quenching due to reabsorption, which should favourably contribute to the emission quantum efficiency. The emission lifetime have also been calculated, and comes out to be in the nanoseconds range: $33ns$.

- The theoretical results point out the $Cs_2GeF_6:U^{4+}$ crystals as potential UV solid state lasers, and therefore, as interesting targets for experimental study.
- We have found a new set of states of main configuration $U\ 5f^17s^1$, that has been found from 63500 to 79000 cm^{-1} , between the $5f^16d(t_{2g})^1$ and $5f^16d(e_g)^1$ manifolds, and can be identified with the impurity-trapped excitons proposed by McClure and Pédrini in similar materials.
- Their wavefunctions are very diffuse, extending the unit made by the U^{4+} impurity and its first six fluoride ions, and the U-F bond lengths are very short. A significant orbital mixing between U $7s$ and the second neighbour Cs $6s$ is observed, which strongly stabilizes the energy of these states.
- The energy levels appear to be grouped according to a $5f$ electron in an octahedral field, interacting very little with a $7s$ electron whose electronic density is well separated. The results suggest that as one $5f$ electron is excited to the very diffuse U $7s$ orbital, which strongly overlaps the electronic density of the small hexafluoride cage, strong electron-electron repulsions occur that provoke a significant charge spill towards the second neighbour Cs sites, withdrawing charge from the cluster interior, and allowing for the bond length shrinkage, all of which leads to the formation of impurity-trapped exciton states.

The calculations performed in this thesis, together with the previous work in the field of heavy metal impurities in ionic crystals, reveals the capability of wavefunction based *ab initio* methods of quantum chemistry to provide relevant structural and spectroscopic information in these systems. More over, it is clear the actual complementarity existing between the experimental and *ab initio* theoretical information in these systems.

Publicaciones

A continuación se presentan las publicaciones a las que este trabajo ha dado lugar:

- "Transferability of core potentials to f and d states of lanthanide and actinide ions."
Luis Seijo, Zoila Barandiarán, Belén Ordejón.
Molecular Physics, vol. 101, pag. 73 (2003)
- "Quantum Chemical study of the lanthanide bond length contraction of Ln^{3+} -doped $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ crystals ($\text{Ln}=\text{Ce}$ to Lu)."
Belén Ordejón, Luis Seijo, and Zoila Barandiarán
Journal of Chemical Physics, vol. 119, pag. 6143 (2003)
- "Bond lengths of $4f^1$ and $5d^1$ states of Ce^{3+} hexahalides."
Zoila Barandiarán, Norman M. Edelstein, Belén Ordejón, Fernando Ruipérez y Luis Seijo
Journal of Solid State Chemistry, vol. 178, p. 464 (2005)
- "5f-5f transitions of U^{4+} ions in high field, octahedral, fluoride coordination: The $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ crystal."
Belén Ordejón, Luis Seijo, and Zoila Barandiarán
Journal of Chemical Physics, vol. 123, pag. 204502 (2005)
- "The $5f^2 \rightarrow 5f^16d^1$ absorption spectrum of $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ crystals: A quantum chemical and experimental study."
Belén Ordejón, Mirosław Karbowiak, Luis Seijo, and Zoila Barandiarán
Journal of chemical physics, vol. 125, pag. 074511 (2006)
- "The $5f^16d^1 \rightarrow 5f^2$ luminescence spectrum of U^{4+} in Cs_2GeF_6 crystals. A quantum chemical study."
Belén Ordejón, Valérie Vallet, Jean-Pierre Flament, Luis Seijo, y Zoila Barandiarán
Journal of Luminescence (2007) accepted

- "Geometry and electronic structure of impurity-trapped excitons in $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ crystals. The $5f^{17}s^1$ manifold." Belén Ordejón, Luis Seijo, and Zoila Barandiarán
Journal of Chemical Physics accepted.

Transferability of core potentials to f and d states of lanthanide and actinide ions

LUIS SEIJO*, ZOILA BARANDIARAN and BELEN ORDEJON

Departamento de Química, C-XIV and Instituto Universitario de Ciencia de Materiales Nicolás Cabrera, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

(Received 5 November 2001; accepted 14 January 2002)

An analysis is made of the transferability of frozen core potentials of neutral lanthanide and actinide elements to 4f/5f and 5d/6d states of their respective 3+ and 4+ ions. A good description of the orbital spin–orbit coupling constants ζ_{4f}/ζ_{5f} and ζ_{5d}/ζ_{6d} of the $\text{Ln}^{3+}/\text{An}^{4+}$ ions and of the $4f \rightarrow 5d/5f \rightarrow 6d$ transition energies is achieved by using [Kr]/[Xe, 4f] cores. The corresponding relativistic core *ab initio* model potentials (AIMPs) based on Cowan–Griffin atomic calculations, together with optimized Gaussian valence basis sets, are produced for the lanthanide elements Ce to Lu and for the actinide elements Th to Lr. Results are given for the Ce^{3+} and Pa^{4+} free ions and in Ce^{3+} - and Pr^{3+} -doped $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ and Pa^{4+} - and U^{4+} -doped Cs_2ZrCl_6 materials.

1. Introduction

Relativistic effective core potentials corresponding to the *ab initio* model potential method (AIMP) [1, 2] have been published for the [Kr, 4d] core of the lanthanide elements and for the [Xe, 4f, 5d] core of the actinide elements, based on atomic Cowan–Griffin–Wood–Boring calculations [3, 4] together with optimized Gaussian valence basis sets and Wood–Boring spin–orbit operators [5]. These core sizes are known to be reasonable in quantum chemistry calculations as long as energy differences between states of configurations with different f orbital occupation are not involved, in which case the use of a small M shell core (1s–3d) for the lanthanide elements and N shell core (1s–4f) for the actinide elements is considered to be safe [6–10].

Ionic crystalline solids doped with lanthanide and actinide ions are important materials from the technological and the fundamental points of view [11], most of the interest coming from their luminescent properties associated with local states of the impurity ions. In particular, excited states with occupied 5d/6d ion orbitals are the subject of current and increasing interest [12–15]. Spin–orbit coupling is a very important effect in these materials and states [12–15]. It has been commented [16] that a correct calculation of the 6d orbital spin–orbit coupling constant, ζ_{6d} , of Pa^{4+} ($6d^{1-2}\text{D}$) cannot be made with a frozen [Xe, 4f, 5d] core taken from neutral Pa ($5f^3 6d^1 7s^1 -^6\text{L}$), in spite of the fact that this frozen

core leads to a good value of the ζ_{5f} of Pa^{4+} ($5f^{1-2}\text{F}$). Fortunately, however, a frozen [Xe, 4f, 5d] core taken from Pa^{4+} ($6d^{1-2}\text{D}$) is able to lead simultaneously to good values of ζ_{5f} and ζ_{6d} of Pa^{4+} , as well as of the $5f \rightarrow 6d$ transition energies of Pa^{4+} -doped Cs_2ZrCl_6 [16].

Here we find that this fortunate fact does not hold for the isoelectronic ion of the lanthanide series Ce^{3+} . However, a smaller [Kr] frozen core of neutral Ce is shown to be sufficient for a good description of ζ_{4f} and ζ_{5d} in the respective $4f^{1-2}\text{F}$ and $5d^{1-2}\text{D}$ states of the Ce^{3+} ion, as well as for a proper calculation of the $4f \rightarrow 5d$ transition energies of Ce^{3+} and Ce^{3+} -doped $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$. Similarly, a [Xe, 4f] frozen core of neutral Pa is shown to be sufficient for a good description of ζ_{5f} and ζ_{6d} in the respective $5f^{1-2}\text{F}$ and $6d^{1-2}\text{D}$ states of the Pa^{4+} ion, as well as for a proper calculation of the $5f \rightarrow 6d$ transition energies of Pa^{4+} -doped Cs_2ZrCl_6 . Similar behaviour is observed in Pr^{3+} -doped $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ and U^{4+} -doped Cs_2ZrCl_6 . In consequence, we propose here the use of relativistic [Kr] core AIMPs produced in neutral atoms for the calculation of 4f and 5d states of lanthanide ions in ionic hosts, and the use of relativistic [Xe, 4f] core AIMPs produced in neutral atoms for the calculation of 5f and 6d states of actinide ions in ionic hosts (even though [Xe, 4f, 5d] core AIMPs produced in the actinide ions seem to be sufficient in this case [16]). Here we examine these relativistic core AIMPs for the lanthanide elements Ce to Lu and the actinide elements Th to Lr, together with the corresponding optimized Gaussian valence basis sets.

* Author for correspondence. e-mail: luis.seijo@uam.es

2. *Ab initio* model potentials and valence basis sets

The *ab initio* model potential method (AIMP) is an effective core potential method based on the Huzinaga–Cantu equation [17], whose details are fully described in [1, 2, 18]. The details for lanthanide and actinide elements are described in [5]. Very briefly, it is a practical means for implementing the frozen core approximation without relying on any pseudo-orbital transformation. Given a Hamiltonian of an atom, a parametrization of its core operators in order to reproduce valence atomic properties is never done in the AIMP method. Instead, these operators are substituted by simpler ones (the AIMP) which are high quality approximations of them produced by a simple recipe. (1) If the operator to be approximated is a long range local operator then it is substituted by a local operator as simple as possible; this is the case for the atomic core Coulomb operators. (2) If the operator to be approximated is a short range local or non-local operator, then it is substituted by a spectral representation of it; this is the case for the atomic core exchange operators and the mass–velocity and Darwin operators of Cowan and Griffin [3]. After this substitution, the AIMP valence-only Hamiltonian of an atom is fully defined and its (Gaussian) valence basis set is optimized according to standard variational procedures used in the all-electron methods of quantum chemistry. The AIMP method leads to approximate valence orbitals with the correct nodal structure. If the chosen Hamiltonian is non-relativistic, the application of the AIMP recipe leads to the non-relativistic AIMP method, NR-AIMP [1]. Different choices of relativistic Hamiltonian have led to the relativistic scheme by eliminating small components AIMP, RESC-AIMP [19], to the second-order Douglas–Kroll–Hess [20, 21] no-pair AIMP (NP-AIMP) [22, 23] and to the spin-free Cowan–Griffin AIMP (CG-AIMP) [24] and its spin–orbit extension, the Wood–Boring AIMP (WB-AIMP) [18]. The core AIMP produced and monitored in this paper correspond to the latter choice: spin-free CG-AIMP and spin–orbit WB-AIMP.

The core AIMP corresponding to a [Kr,4d] core of the lanthanide elements and to a [Xe,4f,5d] core of the actinide elements were published in [5] together with Wood–Boring [4] spin–orbit operators and optimized Gaussian valence basis sets. Here we extend this tabulation to the [Kr] and [M] cores of the lanthanide elements and the [Xe,4f] core of the actinide elements. The optimized basis sets are minimal basis sets of the size shown in table 1. It should be noted that, when they are used in molecular calculations, their flexibility can be enhanced by adding or releasing the outermost primitives and by extension with appropriate functions, such as polarization and diffuse functions, in a fashion identical to all-electron calculations. The only, minor, change with respect to the full procedure of [5] is the following. Instead of the spin–orbit correction of the basis sets, which consisted of a change in the innermost orbital coefficient, followed by renormalization, such that the orbital spin–orbit coupling constant was identical to that corresponding to the numerical Cowan–Griffin atomic orbital [18], here we chose not to touch the valence orbitals but to change the core projection constants (in the AIMP term $\sum_{c \in \text{core}} (-2\varepsilon_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c|$, see [5], equation (4)) from the nominal value $(-2\varepsilon_c)$ to another one, B_c , which gives orbital spin–orbit coupling constants close to the numerical ones. In this case, only the B_{3d} of the lanthanide elements and the B_{3d} , B_{4d} , and B_{4f} constants of the actinide elements have been chosen different from $-2\varepsilon_c$. All these data are available from the authors [25] and as a supplementary data set [26].

3. Results and discussion

A study [16] of the structure and spectroscopy of Pa^{4+} -doped Cs_2ZrCl_6 pointed out a certain lack of transferability of the [Xe,4f,5d] core potential Pa to the Pa^{4+} ion. The deficiencies of the neutral Pa [Xe, 4f,5d] core were associated with a very large shrinking of the 6d orbitals in the Pa^{4+} ion, which suggested the need to produce the relativistic [Xe,4f,5d] core AIMP in

Table 1. Core/valence partitions and valence basis sets used for the lanthanide and actinide element

Label	Core orbitals	Valence orbitals	Minimal valence basis set	Recommended contraction
Ce–Lu ^a [Kr,4d]	K,L,M,4s,4p,4d	5s,5p,4f,5d,6s	(14s10p9d8f)/[2s1p1d1f]	[6s5p5d4f]
Ce–Lu ^b [Kr]	K,L,M,4s,4p	4d,5s,5p,4f,5d,6s	(14s10p10d8f)/[2s1p2d1f]	[6s5p6d4f]
Ce–Lu ^b [M]	K,L,M	4s,4p,4d,5s,5p,4f,5d,6s	(14s10p10d8f)/[3s2p2d1f]	[7s6p6d4f]
Th–Lr ^a [Xe,4f,5d]	K,L,M,N,5s,5p,5d	6s,6p5f,6d,7s	(14s10p11d9f)/[2s1p1d1f]	[6s5p5d4f]
Th–Lr ^b [Xe,4f]	K,L,M,N,5s,5p	5d,6s,6p,5f,6d,7s	(14s10p12d9f)/[2s1p2d1f]	[6s5p6d4f]

^a Reference [5].

^b This work.

the $6d^1-^2D$ state of Pa^{4+} . This latter core potential was used to calculate the local structure and spectroscopy of the Pa^{4+} -doped Cs_2ZrCl_6 solid, leading to excellent agreement with available experimental data [16]. Similar deficiencies in the neutral atom $[\text{Kr},4d]/[\text{Xe},4f,5d]$ -core potentials have been found for other lanthanide and actinide ions in studies of the f - d spectroscopy of $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ [27] and $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{U}^{4+}$ [28]. The option of producing the corresponding $[\text{Kr},4d]/[\text{Xe},4f,5d]$ cores in the ions rather than in the neutral atoms has been analysed. However, it is neither generally valid, as we show here for Ce^{3+} , nor desirable. Consequently, we have conducted a study of the transferability of core *ab initio* model potentials obtained for neutral lanthanide and actinide elements to the calculation of the f^n and $f^{n-1}d^1$ manifolds of their ions (in the gas phase and embedded in host crystals) using different core/valence partitions. The goal is to establish what is the largest core capable of reaching uniform high accuracy for both manifolds. We present next the results of this study for the Ce^{3+} and Pa^{4+} free ions and for the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Pr}^{3+}$, $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$,

$\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{Pa}^{4+}$, and $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{U}^{4+}$ crystals. All the calculations were performed with the Molcas-5 program system [29].

3.1. Free ion calculations

Table 2 gives the results of spin-free relativistic CG-AIMP calculations on the f^1-^2F and d^1-^2D electronic states of the Ce^{3+} and Pa^{4+} free ions corresponding to core potentials that have been obtained either in the ions or in the neutral atoms using different core/valence partitions. Their quality can be assessed by comparison with the results of spin-free relativistic all electron numerical Cowan–Griffin Hartree–Fock (CG-HF) calculations [3], also included in table 2. Table 3 and figure 1 include the results of all-electron CG-HF calculations on both the neutral Ce and Pa and the free ions Ce^{3+} and Pa^{4+} , which are useful for analyses.

The changes in the expected values of r and r^{-3} , and in the spin-orbit coupling constants, ζ_{nl} , of the outermost orbitals of Ce^{3+} and Pa^{4+} relative to their neutral atom values are shown to be much larger for Pa^{4+} than for Ce^{3+} in table 3. The shrinking of the Pa^{4+} $6d$ orbital

Table 2. Results of spin-free relativistic calculations of radial expectation values (in atomic units), orbital spin-orbit coupling constants ζ_{nl} (in cm^{-1}), ionization potentials $\text{IP}(nl)$ (in eV), and $f \rightarrow d$ electronic transition energy (in cm^{-1}) for Ce^{3+} and Pa^{4+} free ions.

		CG-AIMP				All electron numerical CG-HF	
		Ce ³⁺ 5d ¹ - ² D	Ce (4f ¹ 5d ² 6s ¹)- ⁵ I				
Core		[Kr,4d]	[Kr,4d]	[Kr]	[M]		
Ce ³⁺	4f ¹ - ² F	$\langle r \rangle_{4f}$	1.034	1.021	1.021	1.020	
		$\langle r^{-3} \rangle_{4f}$	4.351	4.442	4.434	4.436	
		ζ_{4f}	779	797	795	795	
		IP(4f)	278 500	284 130	281 097	281 000	
	5d ¹ - ² D	$\langle r \rangle_{5d}$	2.266	2.253	2.271	2.272	
		$\langle r^{-3} \rangle_{5d}$	3.733	4.433	3.781	3.778	
		ζ_{5d}	1016	1217	1032	1031	
		IP(5d)	237 600	237 989	237 522	237 523	
		$\Delta E_{f \rightarrow d}$	40 900	46 140	43 575	43 478	
		Pa (5f ³ 6d ¹ 7s ¹)- ⁶ L					
		Core	Pa ⁴⁺ 6d ¹ - ² D [Xe,4f,5d]	[Xe,4f,5d]	[Xe,4f]		
	Pa ⁴⁺	5f ¹ - ² F	$\langle r \rangle_{5f}$	1.374	1.359	1.372	1.370
			$\langle r^{-3} \rangle_{5f}$	5.527	5.690	5.580	5.437
			ζ_{5f}	1948	2008	1968	1914
IP(5f)			345 711	350 455	343 504	345 128	
6d ¹ - ² D		$\langle r \rangle_{6d}$	2.351	2.320	2.361	2.356	
		$\langle r^{-3} \rangle_{6d}$	6.776	10.23	7.356	6.810	
		ζ_{6d}	3019	4617	3295	3042	
		IP(6d)	302 519	303 801	301 578	301 755	
		$\Delta E_{f \rightarrow d}$	43 192	46 653	41 927	43 373	

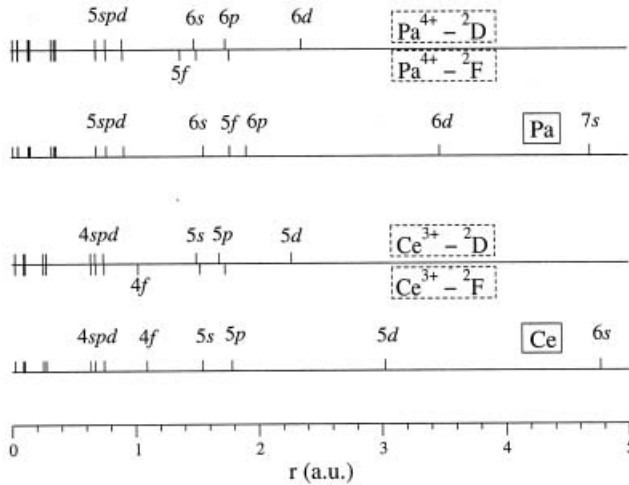


Figure 1. Mean values of r of the relativistic numerical Cowan-Griffin-Hartree-Fock orbitals of Ce, Ce^{3+} , Pa, and Pa^{4+} , in atomic units.

makes its spin-orbit coupling constant ζ_{6d} more than double. Also, the four ionizations in Pa^{4+} are accompanied by a contraction of the 5d outer core orbital which, being small, is significant enough to make the Pa [Xe,4f,5d] core to fail completely in the calculation of ζ_{6d} of Pa^{4+} ($6d^{1-2}D$) (table 2) and to lead to poor values of ζ_{5f} of Pa^{4+} ($5f^{1-2}F$) and the 6d ionization potential of Pa^{4+} ($6d^{1-2}D$), $\text{IP}(6d)$, and 5f ionization potential of Pa^{4+} ($5f^{1-2}F$), $\text{IP}(5f)$, and, as a consequence, of the $5f \rightarrow 6d$ electronic transition, $\Delta E_{f \rightarrow d}$ (note that $\Delta E_{f \rightarrow d} = \text{IP}(6d) - \text{IP}(5f)$). All this suggested the production of the [Xe,4f,5d] core potential in the Pa^{4+} ion; in view of the extremely poor value of ζ_{6d} its $6d^{1-2}D$ state rather than its $5d^{1-2}F$ state was chosen for this purpose [16]. The results of this AIMP appear in table 2 and show its very good quality and transferability to the Pa^{4+} $5f^{1-2}F$ electronic state. Alternatively, the transfer-

ability of the neutral Pa core potential is very much improved if the 5d orbitals are promoted to the valence, this leading to the Pa [Xe,4f] core AIMP (table 2). The overall improvement in the results, together with the very high transferability of the $\text{Pa}^{4+} - ^2D$ [Xe,4f,5d] core AIMP to the $5f^{1-2}F$ state, indicate that most of the effect comes from a more realistic modelling of the 5d–6d interactions in the Pa^{4+} ion, either explicitly, being the 5d orbitals in the valence (Pa [Xe,4f] CG-AIMP calculations), or as a frozen core orbital obtained in the $6d^{1-2}D$ state of the Pa^{4+} ion ($\text{Pa}^{4+} - ^2D$ [Xe,4f,5d] CG-AIMP calculations).

As we move from the actinide series to the lanthanide series, the lack of transferability of the corresponding [Kr,4d] core potential of the neutral atom to the Ce^{3+} ($4f^{1-2}F$) and Ce^{3+} ($5d^{1-2}D$) states is also shown (the errors are, though, smaller and $\text{IP}(5d)$ and ζ_{4f} are good, but the results are poor overall). Unfortunately, the transferability of the corresponding $\text{Ce}^{3+} - ^2D$ [Kr,4d] core potential to Ce^{3+} ($4f^{1-2}F$) disappears now: ζ_{4f} and, especially, $\text{IP}(4f)$, are not good, with the error of the latter being directly transferred to $\Delta E_{f \rightarrow d}$. Now, the small spatial separation between the 4f and the 4d orbitals (figure 1, table 3) enhances the importance of the 4f–4d interactions with respect to the corresponding 5f–5d interactions in the actinides, and makes the small differences shown by the 4d orbital in Ce^{3+} ($4f^{1-2}F$) and Ce^{3+} ($5d^{1-2}D$) more important than the corresponding ones in the actinides. Accordingly, when the 4d outer core orbitals are promoted to the valence, the [Kr] core CG-AIMP obtained in the neutral Ce atom guarantees excellent transferability. As can be seen in table 2, further enlargement of the valence space is found to be unnecessary for the properties under study here, and the Ce [M] core and Ce [Kr] core CG-AIMP results are essentially equivalent.

Table 3. Results of spin-free relativistic all electron numerical CG-HF calculations of radial expectation values (in atomic units) and spin-orbit coupling constants (in cm^{-1}) of the outermost d and f orbitals of Ce, Ce^{3+} , Pa, and Pa^{4+} .

	Ce (5I)	Ce^{3+} ($^2F, ^2D$) ^a		Pa (6L)	Pa^{4+} ($^2F, ^2D$) ^a
$\langle r \rangle_{4d}$	0.745	0.745, 0.738	$\langle r \rangle_{5d}$	0.911	0.904, 0.899
$\langle r^{-3} \rangle_{4d}$	37.1	37.1, 37.8	$\langle r^{-3} \rangle_{5d}$	50.6	51.4, 52.0
$\langle r \rangle_{4f}$	1.091	1.020	$\langle r \rangle_{5f}$	1.769	1.370
$\langle r^{-3} \rangle_{4f}$	4.182	4.457	$\langle r^{-3} \rangle_{5f}$	3.853	5.437
ζ_{4f}	748	800 (7.0)	ζ_{5f}	1344	1914 (42)
$\langle r \rangle_{5d}$	3.022	2.266	$\langle r \rangle_{6d}$	3.471	2.356
$\langle r^{-3} \rangle_{5d}$	2.021	3.724	$\langle r^{-3} \rangle_{6d}$	3.006	6.812
ζ_{5d}	548	1017 (86)	ζ_{6d}	1337	3042 (128)
$\langle r \rangle_{4f} - \langle r \rangle_{4d}$	0.346	0.275, 0.282	$\langle r \rangle_{5f} - \langle r \rangle_{5d}$	0.858	0.466, 0.471

^a Percentage increase relative to the neutral atom values are given in parentheses.

3.2. Embedded cluster calculations

In this section we present the results of embedded cluster calculations on the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6\text{:Ce}^{3+}$, $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6\text{:Pr}^{3+}$, $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6\text{:Pa}^{4+}$, and $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6\text{:U}^{4+}$ materials. In all these crystals, the f-element ions are introduced as impurities that produce substitutional defects: Ce^{3+} and Pr^{3+} substitute for Y^{3+} ions of the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ host, whereas Pa^{4+} and U^{4+} substitute for Zr^{4+} in Cs_2ZrCl_6 . Therefore, all defect clusters are octahedral hexachloride complexes: $(\text{CeCl}_6)^{3-}$, $(\text{PrCl}_6)^{3-}$, $(\text{PaCl}_6)^{2-}$, and $(\text{UCl}_6)^{2-}$. Following the *ab initio* model potential (AIMP) embedded cluster method [2, 30], the quantum mechanical interactions between the defect clusters and their crystalline surroundings are modelled and built in the embedding AIMP which are added to the cluster Hamiltonian [2, 30]. The details of the embedding potentials we use here can be found in [16] and [31] for the Cs_2ZrCl_6 and $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ host crystals, respectively.

The cluster wavefunctions use the following spin-free relativistic core CG-AIMP and valence basis sets. The cores of the lanthanide and actinide ions are represented by the CG-AIMPs described and discussed in sections 2 and 3.1 (table 2); the valence basis sets and recommended contractions of table 1 are used. For Cl we use the [Ne] core CG-AIMP of [24], its valence basis set, extended with one p diffuse function for anion [32] and one d polarization function [33], is $(7s7p1d)/[3s4p1d]$. It is known that second neighbour basis functions are needed when the cluster has next neighbour cations in the directions of the bonding axes, in order to ensure a high degree of linear independence between the cluster molecular orbitals and the embedding ion orbitals [2, 34]. This is the case with the Na^+ cations in the (100) directions in the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ elpasolite structure. Consequently, the $(\text{CeCl}_6)^{3-}$ and $(\text{PrCl}_6)^{3-}$ embedded cluster calculations use the $(7s4p)/[1s1p]$ functions corresponding to the 2s and 2p atomic orbitals of the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6\text{:Na}^+$ embedded ion calculations which are carried out to obtain the embedding AIMP [31]. In the Cs_2ZrCl_6 crystal the crystallographic sites of Na^+ in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ are vacant, and the use of basis functions in such vacant sites has no effect on the electronic structure of the embedded cluster other than enlarging the size of the basis set; therefore, they are not used.

The potential energy surfaces of selected local electronic states of the embedded clusters have been obtained by performing complete active space self-consistent field (CASSCF) calculations [35] where the valence molecular orbitals of main character 4f/5f and 5d/6d constitute the active orbital space. We shall refer to this type of calculation as CASSCF(f,d). This space leads to open-shell restricted Hartree-Fock wavefunctions in the case of the f^1 $(\text{CeCl}_6)^{3-}$ and $(\text{PaCl}_6)^{2-}$

embedded clusters; we present here the results of the lowest f^1 state, $^2A_{2u}$, and the ligand field splitted d^1 excited states: $^2T_{2g}$ and 2E_g . A much larger manifold of states is obtained in the case of the $(\text{PrCl}_6)^{3-}$ and $(\text{UCl}_6)^{2-}$ isoelectronic defect clusters, which may be grouped into three different manifolds labelled according to the following ‘superconfigurations’. f^2 , $f^1d(t_{2g})^1$, and $f^1d(e_g)^1$. The potential energy surfaces of all states belonging to a given super configuration are found to be virtually parallel, that is, they show very close values of impurity–ligand equilibrium distance R_e , and totally symmetric vibrational frequency ω_{alg} . The f^2 manifold includes all cluster electronic states that stem from the f^2 free ion terms split by the actual interactions in the octahedral embedded cluster. Since the O_h crystal field splitting of the d orbitals is much larger than that of the f orbitals, the two $f^1d(t_{2g})^1$, and $f^1d(e_g)^1$ manifolds arise as two sets of virtually parallel potential energy surfaces whose bond lengths are considerably different from one set to the other, namely, smaller for the $f^1d(t_{2g})^1$ manifold, which reveals the relative stabilization of the $d(t_{2g})$ (π antibonding) orbitals and destabilization of the $d(e_g)$ (σ antibonding) orbitals in the octahedral crystalline environment. As a showcase, we present the CASSCF (f, d) results of all spin-triplet electronic states of the $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6\text{:}(\text{UCl}_6)^{2-}$ system in figure 2. The values of the UCl equilibrium distance and totally symmetric vibrational frequency of the states belonging to each of the three manifolds can be summarized, using mean values and root-mean-square deviations, as follows: f^2 , 2.674 ± 0.003 Å (316 ± 1) cm^{-1} ;

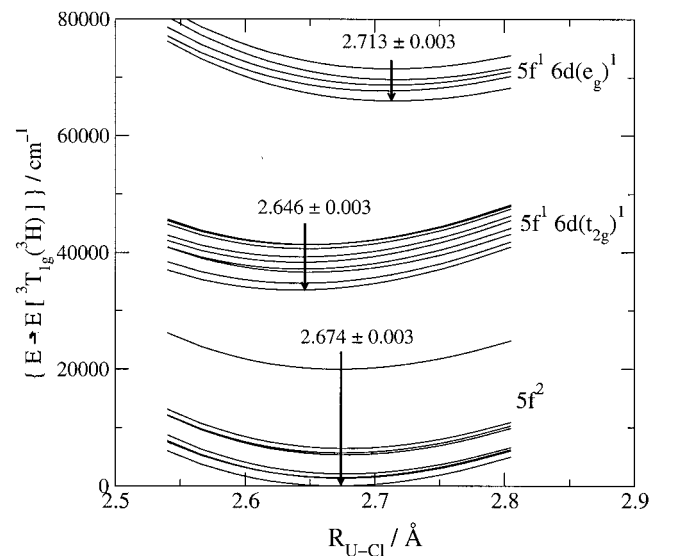


Figure 2. Potential energy surfaces of the spin-triplet electronic states of $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6\text{:}(\text{UCl}_6)^{2-}$ calculated at the CASSCF(f,d) level using the [Xe,4f,5d] core CG-AIMP obtained in the $5f^1 6d^{1-2}D$ state of the U^{4+} free ion.

$f^1d(t_{2g})^1$, $2.646 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ($320 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$); $f^1d(e_g)^1$, $2.713 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ($305 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$). Consequently, in what follows we present the results of the lowest electronic state (high spin) of each manifold as a representative member of it.

The accurate calculation of the local structure and spectroscopy of these materials extends beyond the spin-free relativistic CASSCF (f,d) level described above [16], which does not include the important spin-orbit or dynamic electron correlation effects. Without these methodological requirements it is not possible to directly compare the theoretical results with the experiments to validate the methods; however, it is still possible to reveal whether or not a given choice of core/valence partition and CG-AIMP is transferable to the calculation of the potential energy surfaces of the three f^n , $f^{n-1}d(t_{2g})^1$, and $f^{n-1}d(e_g)^1$ manifolds, which is the purpose of this work. Nevertheless, spin-orbit correlated calculations that use the spin-free CASSCF (f,d) level as a starting point and their experimental counterparts will be referred to, whenever possible, in order to establish references for accuracy checks of the spin-free CASSCF(f,d) results.

Tables 4 and 5 present the CASSCF(f,d) values of the impurity ligand equilibrium distances R_e and totally symmetric vibrational frequencies $\omega_{a_{1g}}$ of the lowest states of the f^1 , $d(t_{2g})^1$, and $d(e_g)^1$ configurations of $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ and $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{Pa}^{4+}$ (note that the $d(t_{2g}) \rightarrow d(e_g)$ transition is in this case the familiar $10D_q$ crystal field parameter [36]) and of the lowest $2S + 1 = 3$ states of the f^2 , $f^1d(t_{2g})^1$, and $f^1d(e_g)^1$ configurations of $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Pr}^{3+}$ and $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{U}^{4+}$, together with the difference of energy minima between them.

The results of the CG-AIMP calculations on $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:(\text{PaCl}_6)^{2-}$ obtained using the $[\text{Xe},4f,5d]$ core of the Pa^{4+} , presented in table 4, can be used as a reference for accuracy, given that full spin-orbit correlated calculations have been carried out using this core AIMP and compare very well with experiment [13, 16]. The same is true for the CG-AIMP calculations which use the $[\text{Kr}]$ core AIMP obtained in neutral Ce [27].

Altogether, the results of the four systems presented in tables 4 and 5 show that the local structure

Table 4. Results of spin-free relativistic CASSCF(f,d) calculations of spectroscopic constants R_e (in \AA), $\omega_{a_{1g}}$ and T_e (in cm^{-1}) and zero-phonon $10D_q$ electronic transition (in cm^{-1}), for $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{CeCl}_6)^{3-}$ and $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:(\text{PaCl}_6)^{2-}$ using different core/valence partitions.

			CG-AIMP				
			Core	Ce ³⁺ 5d ¹ – ² D	Ce (4f ¹ 5d ² 6s ¹)– ⁵ I		
				[Kr,4d]	[Kr,4d]	[Kr]	[M]
(CeCl ₆) ^{3–}	4f ¹	² A _{2u} (² F)	R _e	2.743	2.740	2.742	2.743
			ω _{a_{1g}}	309	309	310	314
	5d(t _{2g}) ¹	² T _{2g} (² D)	R _e	2.710	2.705	2.711	2.712
			ω _{a_{1g}}	307	308	309	313
			T _e	26 114	30 892	29 007	28 841
	5d(e _g) ¹	² E _g (² D)	R _e	2.768	2.765	2.767	2.768
			ω _{a_{1g}}	309	307	309	313
			T _e	47 552	52 741	50 303	50 227
		² T _{2g} → ² E _g	(10D _q)	21 439	21 849	21 296	21 385
			Core	Pa ⁴⁺ 6d ¹ – ² D	Pa (5f ³ 6d ¹ 7s ¹)– ⁶ L		
				[Xe,4f,5d]	[Xe,4f,5d]	[Xe,4f]	
(PaCl ₆) ^{2–}	5f ¹	² A _{2u} (² F)	R _e	2.683	2.679	2.682	
			ω _{a_{1g}}	319	315	318	
	6d(t _{2g}) ¹	² T _{2g} (² D)	R _e	2.659	2.654	2.660	
			ω _{a_{1g}}	324	319	322	
			T _e	22 667	26 073	22 197	
	6d(e _g) ¹	² E _g (² D)	R _e	2.730	2.725	2.730	
			ω _{a_{1g}}	307	303	307	
			T _e	54 532	57 246	53 438	
		² T _{2g} → ² E _g	(10D _q)	31 865	31 173	31 240	

Table 5. Results of spin-free relativistic CASSCF(f,d) calculations of spectroscopic constants R_e (in Å), ω_{aig} and minimum to minimum transition energies T_e (in cm^{-1}) for $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{PrCl}_6)^{3-}$ and $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:(\text{UCl}_6)^{2-}$ using different core/valence partitions.

				CG-AIMP		
				Pr (4f ³ 5d ¹ 6s ¹)– ⁶ L		
				[Kr,4d]	[Kr]	
(PrCl ₆) ^{3−}	4f ²	³ T _{3g} (³ H)	<i>R</i> _e	2.726	2.730	
			<i>ω</i> _{a1g}	307	308	
	4f ¹ 5d(<i>t</i> _{2g}) ¹	1 ³ T _{1u}	<i>R</i> _e	2.691	2.698	
			<i>ω</i> _{a1g}	306	307	
			<i>T</i> _e	48 270	42 869	
	4f ¹ 5d(<i>e</i> _g) ¹	4 ³ T _{1u}	<i>R</i> _e	2.751	2.755	
			<i>ω</i> _{a1g}	307	308	
			<i>T</i> _e	69 553	63 666	
	1 ³ T _{1u} → 4 ³ T _{1u}			21 283	20 797	
					U (5f ³ 6d ¹ 7s ²) – ⁵ K	
Core				U ⁴⁺ (5f ¹ 6d ¹) – ³ H	[Xe,4f,5d]	[Xe,4f]
(UCl ₆) ^{2−}	5f ²	³ T _{1g} (³ H)	<i>R</i> _e	2.670	2.669	2.666
			<i>ω</i> _{a1g}	316	316	320
	5f ¹ 6d(<i>t</i> _{2g}) ¹	1 ³ T _{1u}	<i>R</i> _e	2.640	2.637	2.637
			<i>ω</i> _{a1g}	319	319	323
			<i>T</i> _e	33 516	36 219	32 753
	5f ¹ 6d(<i>e</i> _g) ¹	4 ³ T _{1u}	<i>R</i> _e	2.714	2.712	2.711
			<i>ω</i> _{a1g}	306	305	309
			<i>T</i> _e	65 990	68 479	65 351
	1 ³ T _{1u} → 4 ³ T _{1u}			32 474	32 259	32 598

parameters R_e and ω_{aig} are largely insensitive to the core AIMP used. This is also the case for the $d(t_{2g}) \rightarrow d(e_g)$ electronic transitions. That is, the problem of transferability of a core AIMP manifests itself only when the f–d energy differences are calculated which, as a matter of fact, are shown to follow quite closely the tendencies of the f–d electronic transition of the respective free ions (cf. tables 4 and 2). Consequently, the conclusions relative to the transferability of core AIMP that may be driven from the embedded cluster results are a replica of those commented on for the free ion calculations. For the actinide impurity ions, two transferable CG-AIMPs lead to comparable accuracy: the [Xe,4f,5d] core potential obtained for the $f^{n-1}d^1$ state of the ion and the [Xe,4f] core potential of the neutral actinide. For the lanthanide impurity ions, transferability is attained only when the 4d orbitals are treated explicitly using the [Kr] core AIMP of the neutral atoms, whereas the promotion of the 4s and 4p orbitals to the valence is shown to be unnecessary (cf. [M] core results in table 4).

4. Conclusion

Relativistic *ab initio* model potentials (AIMPs) based on Cowan–Griffin atomic calculations and their corresponding optimized valence basis sets have been produced in this work for Ce to Lu using the [Kr] and [M] cores and for Th to Lr using the [Xe,4f] core. Their transferability to the calculation of selected atomic and molecular properties of 3+ and 4+ ions in states of the f^n and $f^{n-1}d^1$ configurations has been studied using as test cases the Ce^{3+} and Pa^{4+} free ions and the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{CeCl}_6)^{3-}$, $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{PrCl}_6)^{3-}$, $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:(\text{PaCl}_6)^{2-}$, and $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:(\text{UCl}_6)^{2-}$ embedded clusters. The CASSCF method for the f and d active orbital space has been used to obtain the cluster energies and wavefunctions embedded in *ab initio* model potential representations of the surrounding host crystals. The results of the atomic calculations show that the [Kr]/[Xe,4f] core CG-AIMPs are capable of producing uniform high accuracy in the spin–orbit coupling constants ζ_f and ζ_d and $f \rightarrow d$ electronic transition energies. They are also capable of producing accurate values of the

local structural parameters (impurity–ligand bond-lengths R_e , and totally symmetric vibrational frequencies ω_{a1g}) and $f \rightarrow d$ electronic transitions in the embedded cluster systems. The same properties have been calculated using larger and smaller cores. The larger [Kr,4d]/[Xe,4f,5d] core CG-AIMPs of the lanthanide/actinide elements produced in a previous work also are shown to be very accurate in the calculation of the local structure parameters (R_e , ω_{a1g}) and $10D_q$ electronic transition of the embedded cluster systems, but they are shown to fail in producing a balanced high quality in the atomic orbital spin–orbit coupling constants (ζ_f , ζ_d) and (atomic and molecular) $f \rightarrow d$ electronic transitions. This lack of transferability of the 4d/5d orbitals of the lanthanide/actinide elements between f and d valence states of their respective ions is a manifestation of the different interactions of the 4d/5d orbitals of the lanthanoids/actinoids with the 4f/5f and 5d/6d orbitals, of very different spatial nature. The smaller [M] core CG-AIMP results obtained for the lanthanide free and embedded ions show that the promotion of the 4s and 4p orbitals to the valence is not necessary.

This work was partly supported by a grant from Ministerio de Ciencia y Tecnología, Spain (Dirección General de Investigación, PB98-0108).

References

- [1] HUZINAGA, S., SEIJO, L., BARANDIARÁN, Z., and KLOBUKOWSKI, M., 1987, *J. chem. Phys.*, **86**, 2132.
- [2] SEIJO, L., and BARANDIARÁN, Z., 1999, *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*, Vol. 4, edited by J. Leszczynski (Singapore: World Scientific) p. 55.
- [3] COWAN, R. D., and GRIFFIN, D. C., 1976, *J. opt. Soc. Amer.*, **66**, 1010.
- [4] WOOD, J. H., and BORING, A. M., 1978, *Phys. Rev. B*, **18**, 2701.
- [5] SEIJO, L., BARANDIARÁN, Z., and HARGUINDEY, E., 2001, *J. chem. Phys.*, **114**, 118.
- [6] DOLG, M., and STOLL, H., 1995, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 22, edited by K. A. Gschneider Jr. and L. Eyring (Amsterdam: Elsevier) p. 1.
- [7] DOLG, M., STOLL, H., and PREUSS, H., 1989, *J. chem. Phys.*, **90**, 1730.
- [8] KÜCHLE, W., DOLG, M., STOLL, H., and PREUSS, H., 1994, *J. chem. Phys.*, **100**, 7535.
- [9] LIU, W., and DOLG, M., 1998, *Phys. Rev. A*, **57**, 1721.
- [10] LIU, W., KÜCHLE, W., and DOLG, M., 1998, *Phys. Rev. A*, **58**, 1103.
- [11] SHIONOYA, S., and YEN, W. M., 1998, *Phosphor Handbook* (Boca Raton, FL: CRC Press).
- [12] PIEHLER, D., KOT, W. K., and EDELSTEIN, N., 1991, *J. chem. Phys.*, **94**, 942.
- [13] EDELSTEIN, N., KOT, W. K., and KRUPA, J. C., 1992, *J. chem. Phys.*, **96**, 1.
- [14] KARBOWIAK, M., DROZDZYNSKI, J., HUBERT, S., SIMONI, E., and STREK, W., 1998, *J. chem. Phys.*, **108**, 10181.
- [15] MURDOCH, K. M., CAVELLEC, R., SIMONI, E., KARBOWIAK, M., HUBERT, S., ILLEMASSENE, M., and EDELSTEIN, N. M., 1998, *J. chem. Phys.*, **108**, 6353.
- [16] SEIJO, L., and BARANDIARÁN, Z., 2001, *J. chem. Phys.*, **115**, 5554.
- [17] HUZINAGA, S., and CANTU, A. A., 1971, *J. chem. Phys.*, **55**, 5543.
- [18] SEIJO, L., 1995, *J. chem. Phys.*, **102**, 8078.
- [19] MOTEGI, K., NAKAJIMA, T., HIRAO, K., and SEIJO, L., 2001, *J. chem. Phys.*, **114**, 6000.
- [20] DOUGLAS, M., and KROLL, N. M., 1974, *Ann. Phys. NY*, **82**, 89.
- [21] HESS, B. A., 1986, *Phys. Rev. A*, **33**, 3742.
- [22] RAKOWITZ, F., MARIAN, C. M., SEIJO, L., and WAHLGREN, U., 1999, *J. chem. Phys.*, **110**, 3678.
- [23] RAKOWITZ, F., MARIAN, C. M., and SEIJO, L., 1999, *J. chem. Phys.*, **111**, 10436.
- [24] BARANDIARÁN, Z., and SEIJO, L., 1992, *Can. J. Chem.*, **70**, 409.
- [25] Detailed core AIMP and valence basis set data libraries in electronic format are available from the authors upon request or directly at <http://www.uam.es/quimica/aimp/Data/AIMPLibs.html> (see also [29]).
- [26] See the online edition of this issue.
- [27] SEIJO, L., and BARANDIARÁN, Z., unpublished.
- [28] BARANDIARÁN, Z., and SEIJO, L., unpublished.
- [29] ANDERSSON, K., BARYSZ, M., BERNHARDSSON, A., BLOMBERG, M. R. A., COOPER, D. L., FLEIG, T., FÜLSCHER, M. P., DE GRAAF, C., HESS, B. A., KARLSTRÖM, G., LINDH, R., MALMQVIST, P.-Å., NEOGRÁDY, P., OLSEN, J., ROOS, B. O., SCHIMMELPFENNIG, B., SCHÜTZ, M., SEIJO, L., SERRANO-ANDRÉS, L., SIEGBAHN, P. E. M., STÅRLING, J., THORSTEINSSON, T., VERYAZOV, V., and WIDMARK, P.-O., 2000, Molcas, Version 5 (University of Lund).
- [30] BARANDIARÁN, Z., and SEIJO, L., 1988, *J. chem. Phys.*, **89**, 5739.
- [31] AL-ABDALLA, A., BARANDIARÁN, Z., SEIJO, L., and LINDH, R., 1998, *J. chem. Phys.*, **108**, 2005.
- [32] DUNNING JR., T. H., and HAY, P. J., 1977, *Modern Theoretical Chemistry*, edited by H. F. Schaefer III (New York: Plenum Press).
- [33] ANDZELM, J., KLOBUKOWSKI, M., RADZIO-ANDZELM, E., SAKAI, Y., and TATEWAKI, H., 1984, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, edited by S. Huzinaga (Amsterdam: Elsevier).
- [34] PASCUAL, J. L., SEIJO, L., and BARANDIARÁN, Z., 1993, *J. chem. Phys.*, **98**, 9715.
- [35] ROOS, B. O., TAYLOR, P. R., and SIEGBAHN, P. E. M., 1980, *Chem. Phys.*, **48**, 157; SIEGBAHN, P. E. M., HEIBERG, A., ALMLÖF, J., and ROOS, B. O., 1981, *J. chem. Phys.*, **74**, 2384; SIEGBAHN, P., HEIBERG, A., ROOS, B., and LEVY, B., 1980, *Physica Scripta*, **21**, 323.
- [36] SUGANO, S., TANABE, Y., and KAMIMURA, H., 1970, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystal* (New York: Academic Press).

Quantum chemical study of the lanthanide bond length contraction on Ln^{3+} -doped $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ crystals ($\text{Ln}=\text{Ce}$ to Lu)

Belén Ordejón, Luis Seijo, and Zoila Barandiarán^{a)}

Departamento de Química, C-XIV and Instituto Universitario de Ciencia de Materiales Nicolás Cabrera, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

(Received 6 June 2003; accepted 1 July 2003)

The lanthanide–chlorine bond length, R_e , and the frequency of the symmetric stretching mode, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, of the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ octahedral defect clusters embedded in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ have been calculated for all 14 Ce^{3+} to Lu^{3+} impurities in their ground $4f^n$ electronic state using wave-function-based *ab initio* methods of solid state quantum chemistry which include relativistic effects and electron correlation within the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ defect clusters and quantum mechanical interactions between the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ electronic group and the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ embedding host ions. The bond distance values obtained provide useful data to improve the Judd–Morrison model of the $4f \rightarrow 5d$ energy separation by explicitly including the local distortions the Ln^{3+} ions produce in the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ host. The values of the structural parameters R_e and $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, and their variation across the series have also been studied using simpler models of the embedding host (*in vacuo* and Madelung embeddings), which has revealed that host effects, particularly those associated with quantum mechanical interactions, strengthen the Ln–Cl bond (decreasing the bond distances and increasing the frequencies of the symmetric bond stretch) and are smaller towards the right end of the series. Electron correlation within the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ clusters also reduces the bond distance values, but this reduction increases going right from Ce to Lu; its effects on the frequencies of the symmetric stretching mode are negligible. The comparison of the theoretical results with the few available experiments is very satisfactory. © 2003 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1602692]

I. INTRODUCTION

Very little quantitative information is available on the local geometry of lanthanide (Ln) and actinide (An) impurities in solids, in spite of the fact that their electronic transitions are known to depend on their structural parameters through large powers [typically -5 , -6 powers of the Ln (An)—ligand bond lengths].^{1–3} As a consequence of this lack of structural information and together with the fact that the band shapes depend on the square of the bond length offsets between the initial and final electronic states, but not on their sign, it has been widely accepted that the bond distances in Ln and An doped crystals are larger in the $f^{n-1}d^1$ energy levels than in the case of the f^n configuration,^{4–7} even when this idea has been neither confirmed nor rejected from experiments. On the contrary, it has been contradicted by a number of solid state quantum chemistry works on Ln and An ions in halide crystals^{8–11} and has been specifically addressed and interpreted using quantum chemistry methods for the analysis of the bonding in Ref. 12.

A good example of the imbalanced spectroscopic and structural information available can be found in the series of Ln^{3+} -doped ($\text{Ln}=\text{Ce}$ to Lu) crystals, which have been considered interesting model systems where the Ln^{3+} ions occupy perfect octahedral sites substituting for Y^{3+} cations. Their electronic structure has been extensively studied for decades using spectroscopic techniques (some representative

works can be found in Refs. 13–19). However, no reports on direct experimental measurements of the Ln–Cl bond lengths is available, to our knowledge, even though the expected lanthanide bond length contraction across the series should have an impact on the actual local distortions of the host and on the spectroscopic properties associated with the impurities.

In this context, it has been pointed out the need for structural data in order to enforce the capabilities of predictive classical models for Ln^{3+} -doped crystals.²⁰ In effect, it has been recently concluded by Bettinelli and Moncorgé²⁰ that the model proposed by Morrison³ based on Judd's suggestions² to account for the effects of induced dipole moments of polarizable ligands on the $4f$ – $5d$ electronic transitions of lanthanide ions in solids, is useful to interpret the general behavior of the lowest $4f$ – $5d$ electronic transitions of Ln^{3+} shown by Dorenbos through the compilation and analysis of experimental data of over 300 Ln^{3+} -doped crystals.^{21,22} According to the Judd–Morrison model,^{2,3} the depression of the $4f$ – $5d$ transition energy of a Ln^{3+} in a crystal ($\Delta_{fd}^0 - \Delta_{fd}$) relative to its value for the free ion in gas phase (Δ_{fd}^0), depends on two factors: $\Delta_{fd}^0 - \Delta_{fd} = \sigma_2 S$, defined as $\sigma_2 = \langle r^2 \rangle_{4f^{n-1}5d} - \langle r^2 \rangle_{4f^n}$ and $S = \sum_i \alpha_i Z_i e^2 / R_i^6$, where α_i is the polarizability of the i th ligand and Z_i is the number of ligands at a distance R_i from the metal.

Bettinelli and Moncorgé²⁰ have commented on the approximations involved in the model and its applications, such as considering that the R_i distances do not change upon doping, which makes the S factor host dependent and lanthanide

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: zoila.barandiaran@uam.es

independent. They have also stressed, as an important conclusion of their work, the need to refine the model in order to use it to predict the energy positions of the $5d$ levels of Ln^{3+} ions in a wide type of materials.²⁰ In particular, they have suggested that improvements to the Judd–Morrison model could come from the inclusion of the effects on S of the actual local distortion induced by the Ln^{3+} impurity. However, this distortion could be difficult to evaluate from an experimental point of view, as it would require EXAFS measurements, which demand the use of synchrotron radiation facilities not readily available for all experimenters.²⁰

The required lanthanide–ligand distances R_i can be obtained directly from quantum chemical calculations on the Ln^{3+} defects in a particular host crystal, as it has been recently demonstrated,^{8–10} and, therefore, an important objective of this paper is to calculate the equilibrium geometry of the electronic ground state of the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{LnCl}_6)^{3-}$ embedded clusters. This alternative, apart from providing the local structure parameters (i.e., bond lengths and symmetric bond stretching vibrational frequencies), and their variation across the lanthanide series, could enable an interesting combination of the Judd–Morrison model with *ab initio* embedded cluster models of quantum chemistry.^{23,24}

In this work we have used the *ab initio* model potential (AIMP) embedded cluster method^{23,24} to optimize the geometry of the ground state of the octahedral defects created by the Ln^{3+} (Ce^{3+} to Lu^{3+}) impurities in the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ host. The calculations include electron correlation and relativistic effects within the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ defect cluster and quantum mechanical interactions with the surrounding host lattice. The lanthanide bond length contraction has also been studied using the Madelung embedding and *in vacuo*, all of which serves to analyze the importance of the quantum mechanical and classical interactions between the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ defect clusters and their crystalline surrounding. Experimental values of the $\text{Ln}–\text{Cl}$ bond lengths are not available, to our knowledge; $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ experimental values on the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ln}^{3+}$ doped crystals are only available for Ce^{3+} and Pr^{3+} , and the comparison with our results is very good. The comparison of our $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ results with experimental data on the perfect $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$ crystals are also presented.

II. DETAILS OF THE CALCULATIONS

The interest of this paper is focused on the calculation of the potential energy surface of the electronic ground states of Ln^{3+} -doped $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ ($\text{Ln}=\text{Ce}$ to Lu) which are localized around the Ln^{3+} impurities. These impurities substitute for some of the Y^{3+} ions in an O_h site with a first coordination shell of six Cl^- ions, whose positions become directly affected by the substitution. The local ground states depend on all the electronic interactions within Ln^{3+} and on the bonding interactions between Ln^{3+} and the six Cl^- ions, but they also depend notably on the interactions between the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ cluster and the rest of the host. In consequence, a method is needed which reliably considers: (i) relativistic effects on Ln^{3+} , (ii) the major contributions of $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ electron correlation, and (iii) the classical and quantum embedding effects brought about by the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ ionic host

into the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ cluster. All three contributions have been taken into account in this work by using the AIMP embedded cluster Hamiltonian, which embodies relativistic and host effects in nonparametric model potentials that are obtained directly from the operators they represent,^{23–25} and multireference wavefunction based methods^{26–28} that take into account electron correlation within the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ unit, which have been detailed elsewhere and are referred to and summarized next.

A. Relativistic embedded cluster Hamiltonian

The relativistic and host effects on the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ electronic structure are incorporated in the calculations through the following valence only, spin-free relativistic Wood–Boring²⁹ AIMP embedded cluster Hamiltonian for the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{LnCl}_6)^{3-}$, which has been fully described in Refs. 9 and 24:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{spin-free}}^{\text{AIMP}} = & \sum_{i=1}^{N_{\text{val}}^{\text{clus}}} \left\{ -\frac{1}{2} \hat{\nabla}_i^2 + \sum_{\mu \in \text{clus}}^{N_{\text{nuc}}^{\text{clus}}} \left[-\frac{Z_{\mu}^{\text{eff}}}{r_{\mu i}} + \hat{V}_{\mu\text{-core}}^{\text{AIMP}}(i) \right] \right. \\ & + \sum_{\xi \in \text{host}}^{N_{\text{ion}}^{\text{host}}} \hat{V}_{\xi\text{-ion}}^{\text{emb-AIMP}}(i) \left. \right\} + \sum_{i=1}^{N_{\text{val}}^{\text{clus}}} \sum_{j>i}^{N_{\text{val}}^{\text{clus}}} \frac{1}{r_{ij}} \\ & + \sum_{\mu \in \text{clus}}^{N_{\text{nuc}}^{\text{clus}}} \sum_{\nu(>\mu) \in \text{clus}}^{N_{\text{nuc}}^{\text{clus}}} \frac{Z_{\mu}^{\text{eff}} Z_{\nu}^{\text{eff}}}{R_{\mu\nu}}. \end{aligned} \quad (1)$$

In Eq. (1), the indices i and j refer to the $N_{\text{val}}^{\text{clus}}$ valence electrons of the cluster, μ and ν refer to the $N_{\text{nuc}}^{\text{clus}}$ nuclei (atoms) of the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ cluster, each of them having N_{μ}^{core} core electrons and an effective nuclear charge $Z_{\mu}^{\text{eff}} = Z_{\mu} - N_{\mu}^{\text{core}}$. The ξ index refers to the $N_{\text{ion}}^{\text{host}}$ ions of the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ embedding host, i.e., all the ions in the doped material except the Ln^{3+} impurity and its first coordination shell of six Cl^- ions.

The relativistic effects are concentrated in the terms $\hat{V}_{\mu\text{-core}}^{\text{AIMP}}(i)$ of the Hamiltonian. Each of them is the one-electron spin-free relativistic *ab initio* model potential,³⁰ which represents the effects of the core electrons of atom μ (an effective core potential) plus the scalar Darwin and mass-velocity atomic potentials of Cowan and Griffin (which are variationally stable)³¹ acting on the valence electrons. It reads,

$$\begin{aligned} \hat{V}_{\mu\text{-core}}^{\text{AIMP}}(i) = & \frac{1}{r_{\mu i}} \sum_k C_k^{\mu} \exp(-\alpha_k^{\mu} r_{\mu i}^2) \\ & + \sum_j \sum_k |\chi_j^{\mu}\rangle A_{j,k}^{\mu} \langle \chi_k^{\mu}| \\ & + \sum_{c \in \mu\text{-core}} D_c^{\mu} |\phi_c^{\mu}\rangle \langle \phi_c^{\mu}|. \end{aligned} \quad (2)$$

The first term on the right-hand side of Eq. (2) is the core Coulomb model potential, which is produced by least-squares fitting to the true core Coulomb potential of atom μ .²⁵ The second term is the core exchange, plus Darwin, plus mass-velocity model potential, which is produced by the spectral representation of the true operators in the space de-

finied by the one-center basis set $\{|\chi_j^\mu\rangle\}$; ²⁵ this basis set is chosen to be made of all the Gaussian primitive functions used in the embedded cluster calculation that are centered on atom μ . The third term is the core shifting operator of Huzinaga and Cantu ³² that prevents the valence orbitals from collapsing onto the core orbitals. It has been recently demonstrated that spin-orbit coupling does not affect structural parameters like the ones which are the goal of this work ⁸⁻¹⁰ and it is for this reason that spin-orbit terms have been omitted in the AIMP embedded cluster Hamiltonian.

The classical and quantum mechanical effects of the surrounding crystal are embodied in the AIMP embedding potential: the ξ -sum of $\hat{V}_{\xi\text{-ion}}^{\text{emb-AIMP}}(i)$ terms of the Hamiltonian. Each host ion ξ contribution reads: ²³

$$\begin{aligned} \hat{V}_{\xi\text{-ion}}^{\text{emb-AIMP}}(i) = & -\frac{Q_\xi}{r_{\xi i}} + \frac{1}{r_{\xi i}} \sum_k C_k^\xi \exp(-\alpha_k^\xi r_{\xi i}^2) \\ & + \sum_j \sum_k |\chi_j^\xi\rangle A_{j,k}^\xi \langle \chi_k^\xi| \\ & + \sum_{c \in \xi\text{-ion}} D_c^\xi |\phi_c^\xi\rangle \langle \phi_c^\xi|. \end{aligned} \quad (3)$$

The term $-Q_\xi/r_{\xi i}$, represents the long-range Coulomb (Madelung) potential created by a point charge Q_ξ (the ionic charge). The next two terms of this model potential are, respectively, approximations to the short-range Coulomb potential of the full ion (which represents a correction of the point charge potential taking into account the spatial distribution of the electron charge density of the lattice ion), and to the full ion exchange operator (which stems from the fact that the generalized antisymmetric product of the cluster and the external ion wave functions must fulfill the first principles requirement of antisymmetry with respect to the interchange of electrons between cluster and host ion electronic groups). ^{23,24} The last term in Eq. (3) is the full ion projection operator, which prevents the cluster wave functions from collapsing onto this particular lattice ion. ³² The ingredients of the embedding potentials are obtained by performing preparatory Hartree-Fock self-consistent embedded ions calculations on $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cs}^+$, Na^+ , Y^{3+} , and Cl^-). The corresponding atomic basis sets (χ_j^ξ), occupied orbitals (ϕ_c^ξ) and orbital energies are used to produce the AIMP representations described above, following the AIMP recipes for representation of operators (see Refs. 23 and 24 for further details).

The actual core and embedding AIMP operators used in this work are described in the next section.

B. The $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ wave functions and energies: Electron correlation

In order to account for electron correlation effects on the parameters of the local structure of the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{LnCl}_6)^{3-}$ embedded clusters, we performed complete active space self-consistent-field calculations ²⁶ (CASSCF) on the $4f^n$ high-spin electronic ground state generating all possible configurations where the n ($n=1-14$) open-shell electrons occupy the 12 molecular orbitals of

main character $\text{Ln } 4f$ (a_{2u} , t_{2u} , t_{1u}) and $\text{Ln } 5d$ (t_{2g} , e_g). (Note that we will refer to the molecular orbitals by their main atomic orbital character all throughout this paper.) These wave functions were considered to be the zeroth order for subsequent second order perturbation theory calculations (CASPT2) ^{27,28} where $56+n$ valence electrons of the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ clusters were correlated. These electrons occupy the molecular orbitals of main character $\text{Ln } 5s$, $5p$, $4f$, $5d$ and $\text{Cl } 3s$, $3p$. The CASPT2 calculations revealed large and uniform weights ($>60\%$) of the zeroth order reference in all states calculated at all distances and showed no signs of problems of intruder states, nor large contributions to the first order wavefunction nor to the second order energy correction which would indicate inadequacies on the choice of the complete active space used. Also, the CASPT2 potential energy surfaces were found to be continuous functions of the Ln-Cl distance.

All the CASSCF+CASPT2 calculations were done using the relativistic spin-free AIMP embedded cluster Hamiltonian described in the preceding section. ³³ The core and embedding AIMP operators, and valence basis sets used in this work are the following: For the Ln^{3+} we used the $[\text{Kr}4d]$ core spin free relativistic Cowan-Griffin-Wood-Boring AIMP and $(14s10p9d8f)$ valence basis sets from Ref. 34. Three Gaussian functions of g type, $3g$, which were obtained by maximum radial overlap with the $\text{Ln } 4f$ orbitals, were used as polarization functions. The final contraction of the basis set was $\text{Ln}[6s5p5d4d1f]$. For chlorine, we used the $[\text{Ne}]$ core relativistic Cowan-Griffin-Wood-Boring AIMP and valence basis set $(7s6p)$ of Ref. 30 augmented by $1p$ diffuse function for anions, ³⁵ and $1d$ polarization function, ³⁶ the final contraction being $[3s4p1d]$. The $(7s4p)$ basis set of the second neighbor Na^+ ions from Ref. 37 was also included on the basis set of the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ clusters, contracted as $[1s1p]$; these so-called second-neighbor basis functions are needed to fulfill strong-orthogonality conditions with the lattice ion wave functions on crystals like the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ elpasolite where Na^+ ions occur at near (100) sites. ^{24,38} The embedding potential used to describe the interactions between the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ defect clusters and their $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ crystalline environment was obtained in Ref. 37; it has been used to study the structure and spectroscopy of transition metal ion impurities at ambient and high pressures, ^{37,39} and lanthanide/actinide ion impurities. ⁸⁻¹¹ The MOLCAS-5 program system ⁴⁰ was used to compute the embedded cluster wave functions and energies.

III. RESULTS

We calculated the embedded cluster energy of the ground state of the octahedral $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ clusters at a number of $R(\text{Ln-Cl})$ distances using the methods described in Sec. II. These numerical potential energy surfaces were fitted to third-degree polynomials from which the equilibrium distances R_e and totally symmetric vibrational frequencies, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, were obtained with accuracies of $\pm 0.001 \text{ \AA}$ and $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$, respectively (see Ref. 39 for additional details).

We also optimized the geometry of the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ clusters using simpler representations of the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ host

TABLE I. Ln–Cl equilibrium distance of the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{LnCl}_6)^{3-}$ defects as calculated at the CASSCF (without dynamic electron correlation) and CASPT2 (with dynamic electron correlation) levels using the quantum mechanical AIMP embedding potential of the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ host. Results of CASSCF geometry optimizations corresponding to *in vacuo* and Madelung embeddings are also included. The local distortions relative to the Y–Cl experimental or calculated distances are also tabulated. All numbers in Å.

	Equilibrium distance				Local distortion		
	CASSCF		CASPT2	AIMP	$R_e-2.619^a$	$R_e-2.579^b$	Ionic radii ^c
	<i>in vacuo</i>	Madelung					
Ce	2.952	2.866	2.739	2.682	0.063	0.103	0.142
Pr	2.934	2.869	2.728	2.666	0.047	0.087	0.121
Nd	2.918	2.853	2.718	2.656	0.037	0.077	0.103
Pm	2.901	2.836	2.708	2.642	0.023	0.063	0.087
Sm	2.881	2.818	2.696	2.631	0.012	0.052	0.072
Eu	2.862	2.804	2.692	2.630	0.011	0.051	0.058
Gd	2.841	2.780	2.672	2.609	−0.010	0.030	0.046
Tb	2.825	2.765	2.660	2.595	−0.024	0.016	0.031
Dy	2.811	2.751	2.650	2.584	−0.035	0.005	0.016
Ho	2.793	2.734	2.637	2.571	−0.048	−0.008	0.002
Er	2.791	2.733	2.634	2.567	−0.052	−0.012	−0.011
Tm	2.777	2.720	2.624	2.556	−0.063	−0.023	−0.023
Yb	2.761	2.703	2.611	2.544	−0.075	−0.035	−0.034
Lu	2.754	2.697	2.606	2.539	−0.080	−0.040	−0.044
Lu–Ce	−0.198	−0.169	−0.133	−0.143			

^aCASPT2 values of $R_e(\text{Ln–Cl})$ minus crystallographic value $R(\text{Y–Cl})=2.619$ Å from Ref. 52.

^bCASPT2 values of $R_e(\text{Ln–Cl})-R_e(\text{Y–Cl})$.

^cDifference of ionic radii [$r(\text{Ln}^{3+})-r(\text{Y}^{3+})$] from Refs. 41 and 42.

crystal in order to ascertain the effects of classical and quantum mechanical interactions between the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ and the host crystal. We performed calculations, which will be referred to as *in vacuo* calculations, using the Hamiltonian of Eq. (1) after removing the whole AIMP embedding potential:

$$\hat{H}_{\text{spin-free}}^{\text{in vacuo}} = \hat{H}_{\text{spin-free}}^{\text{AIMP}} - \sum_{i=1}^{N_{\text{val}}^{\text{clus}}} \sum_{\xi \in \text{host}}^{N_{\text{ion}}^{\text{host}}} \hat{V}_{\xi-\text{ion}}^{\text{emb-AIMP}}(i).$$

We also performed calculations, which will be referred to as Madelung calculations, using the Hamiltonian of Eq. (1) excluding all the quantum mechanical terms of the AIMP embedding potential [Eq. (3)]:

$$\hat{H}_{\text{spin-free}}^{\text{Madelung}} = \hat{H}_{\text{spin-free}}^{\text{AIMP}} - \sum_{i=1}^{N_{\text{val}}^{\text{clus}}} \sum_{\xi \in \text{host}}^{N_{\text{ion}}^{\text{host}}} \left[\hat{V}_{\xi-\text{ion}}^{\text{emb-AIMP}}(i) - \frac{Q_{\xi}}{r_{\xi i}} \right].$$

The results of the bond lengths, R_e , and totally symmetric vibrational frequencies, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, of the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ embedded clusters are presented in Tables I and II, and Figs. 1–4, and are discussed next.

The host effects can be assessed and analyzed by comparing *in vacuo* with Madelung results (which shows the effects of a classical embedding), and Madelung with AIMP results (which shows the effects of quantum mechanical interactions between the cluster and its surroundings), at the CASSCF level described in Sec. II B. The effects of including dynamic electron correlation within the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ cluster can be assessed by comparing the CASSCF and CASPT2 calculations which include the AIMP embedding.

Starting from the *in vacuo* results (see Table I and Fig. 1), the embedding effects are found to reduce the bond lengths considerably: The classical Madelung embedding po-

tential reduces the R_e values by 0.09–0.06 Å; the quantum mechanical interaction terms of the AIMP embedding further reduce the bond lengths by 0.13–0.09 Å, across the series. The intracluster electron correlation adds a final, but smaller reduction that amounts to 0.06–0.07 Å. The host effects on the lanthanide bond length contraction, illustrated by the variations of the $R_e(\text{Lu})-R_e(\text{Ce})$ values in Table I and Fig. 1, are found to be larger and of opposite sign than the intracluster electron correlation effects.

The results show that the local distortion produced by the Ln^{3+} impurities, measured as the difference between the Ln–Cl and Y–Cl bond lengths, is neither negligible, nor constant across the series. We have included the local distortions relative to the crystallographic value $R(\text{Y–Cl})=2.619$ Å and the difference of ionic radii [$r(\text{Ln}^{3+})-r(\text{Y}^{3+})$] from Refs. 41 and 42 in Table I and Fig. 2 which show a different slope and a shift of around 0.04 Å. When we refer the local distortions to the $R_e(\text{Y–Cl})$ 2.579 Å value obtained in this work, instead, the comparison of their values and the estimations based on ionic radii reveals only a different slope across the series (Fig. 2). The difference in slope indicates that the lanthanide contraction derived from calculated bond lengths is smaller than that obtained from ionic radii. This result has already been found in previous *ab initio* studies of the lanthanide and actinide contraction in monohydride, monofluoride, and monooxide molecules in gas phase, and has been interpreted as due to the change in the bonding when proceeding from the first to the last element in the lanthanide series.⁴³

The calculated bond distances can be used to discuss the assumptions usually made when the Judd–Morrison model is used for the analysis and predictions of $4f \rightarrow 5d$ transitions

TABLE II. Totally symmetric vibrational frequency, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, of the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{LnCl}_6)^{3-}$ defects as calculated at the CASSCF (without dynamic electron correlation) and CASPT2 (with dynamic electron correlation) levels using the quantum mechanical AIMP embedding potential of the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ host. CASSCF results corresponding to *in vacuo* and Madelung embeddings are also included. Experimental values corresponding to low temperature emission spectra of the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ln}^{3+}$ doped crystals (Refs. 17 and 19), and vibrational Raman (Refs. 44–48) and absorption and magnetic circular dichroism spectra (Refs. 50 and 51) for the $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$ perfect crystals are also included. All numbers in cm^{-1} .

Theoretical					Experiment				
CASSCF				CASPT2 AIMP	Cs ₂ NaYCl ₆ :Ln ³⁺	Cs ₂ NaLnCl ₆			
<i>in vacuo</i>	Madelung	AIMP	References						
			48			44, 45	46, 47	50, 51	
Ce	192	215	309	305	300 ^a		279	279	
Pr	193	216	308	306	298 ^b			282	
Nd	198	220	308	305		277 ^c	284.5	285	
Pm	200	223	308	304					
Sm	202	226	307	305			287	287	
Eu	207	232	313	313		302		290	
Gd	205	231	310	310				290	
Tb	206	232	308	309		298	292.5	292	302
Dy	205	232	306	310			295	295	
Ho	206	233	306	309			294	297	
Er	207	233	304	306		296	298	297	
Tm	208	234	303	305		295	296	297	302
Yb	206	233	302	306			299	296	
Lu	210	235	302	305					

^aReference 19.
^bReference 17.
^cReference 49.

in hosts doped with Ln ions. In effect, it is normally assumed that the bond distance between Ln and the ligands in a given host is independent of the Ln ion, so that the *S* factor, $S = \sum_i \alpha_i Z_i e^2 / R_i^6$, which involves an electronic dependence from the ligand (*via* α_i) and a structural dependence, becomes host-only dependent. Here we show that the variation of *S* across the whole lanthanide series in a given host can be as large as 39%. [In the present host, $S(\text{Ln})/S(\text{Ce}) = (R_e(\text{Ce}-\text{Cl})/R_e(\text{Ln}-\text{Cl}))^6$.] According to this, the observation that the depression of the 5*d* level in a given host crystal, $\Delta_{fd}^0 - \Delta_{fd} = \sigma_2 S$, appears to be the same for all the Ln^{3+}

ions within $\pm 600 \text{ cm}^{-1}$ (Ref. 22) would indicate that the significant increase of *S* across the series is largely compensated by an also significant decrease of σ_2 .

We can comment now on the results of the symmetric stretching mode vibrational frequency, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, for the ground state of the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{LnCl}_6)^{3-}$ defects, which appear in Table II and Fig. 3. The most notable result is that the host effects on the vibrational frequencies are much larger than the intracuster effects of electron correlation (see Fig. 3) and they produce a notable increase of the vibrational frequen-

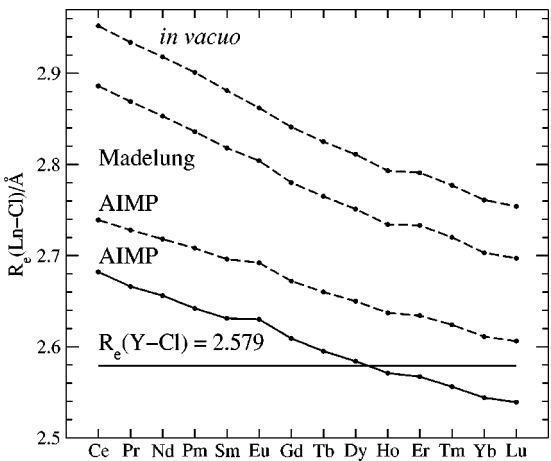


FIG. 1. Ln–Cl bond lengths of the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{LnCl}_6)^{3-}$ defects as calculated at the CASSCF level (dashed lines) using *in vacuo*, Madelung, and AIMP embedding models. AIMP results for the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{LnCl}_6)^{3-}$ series and for $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{YCl}_6)^{3-}$, which incorporate electron correlation with the CASPT2 method, are also plotted (solid lines). All distances in Å.

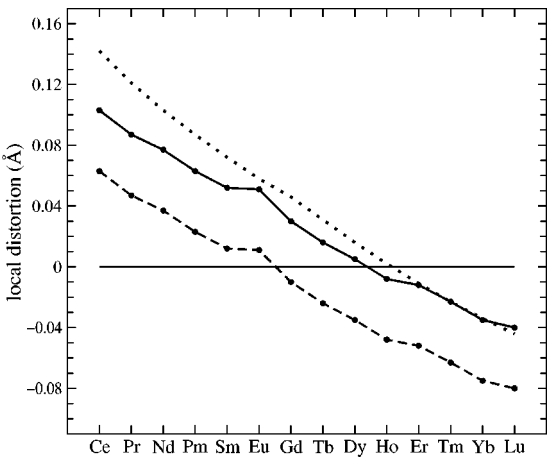


FIG. 2. Local distortions produced by the Ln^{3+} impurities in the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ host calculated as the difference in $R_e(\text{Ln}-\text{Cl})$ and $R_e(\text{Y}-\text{Cl})$ bond lengths using the AIMP embedding and the CASPT2 method (solid line), calculated relative to the crystallographic $R(\text{Y}-\text{Cl}) = 2.619 \text{ Å}$ distance from Ref. 52 (dashed line), and estimated as the mismatch of ionic radii, $r(\text{Ln}^{3+}) - r(\text{Y}^{3+})$, from Refs. 41 and 42 (dotted line).

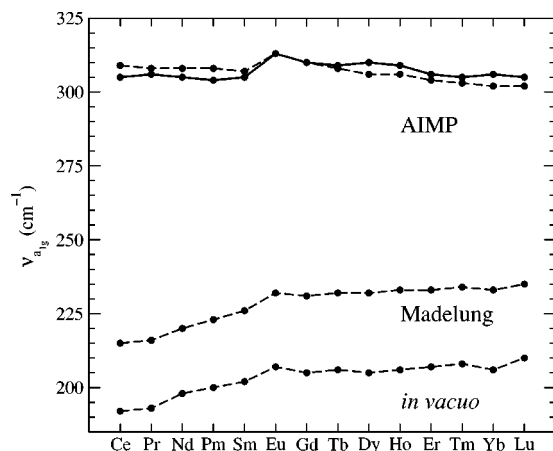


FIG. 3. Totally symmetric vibrational frequencies of the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{LnCl}_6)^{3-}$ defects as calculated at the CASSCF level (dashed lines) using *in vacuo*, Madelung, and AIMP embedding models. AIMP results which incorporate electron correlation with the CASPT2 method, are also plotted (solid lines).

cies. It is also interesting to note that the quantum mechanical host effects are much larger than the classical Madelung effects and they are more pronounced going left in the series, from Lu to Ce. In effect, the classical Madelung embedding increases the vibrational frequencies by 23–25 cm^{-1} from Ce to Lu, whereas the quantum mechanical terms add a further increase of some 94–67 cm^{-1} . These observations can be related with the host effects on the bond lengths commented above. Altogether, the host effects on the bond lengths and vibrational frequencies and their variation across the series lead to the following conclusions: (i) host effects contribute strongly to strengthen the Ln–Cl bonding, since they produce shorter bond distances and higher vibrational frequencies of the symmetric bond stretching mode, (ii) the quantum mechanical terms of the embedding have more im-

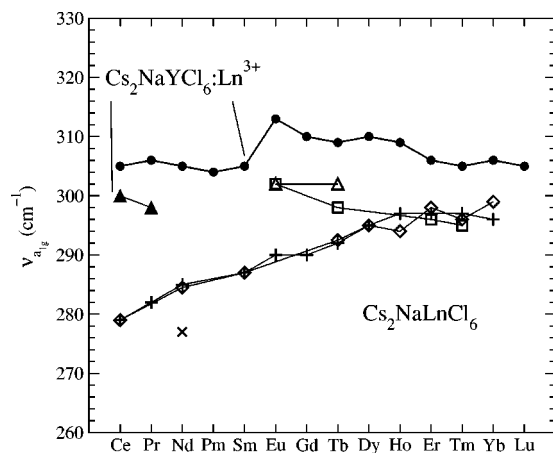


FIG. 4. Totally symmetric vibrational frequency, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, of the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:(\text{LnCl}_6)^{3-}$ defects (full symbols) as calculated at the CASPT2 level using the quantum mechanical AIMP embedding potential of the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ host (\bullet) and experimental values corresponding to low temperature emission spectra of the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ln}^{3+}$ doped crystals (full triangles; Refs. 17, 19). Vibrational Raman (\square , Ref. 48; \times , Ref. 49; \diamond , Ref. 44, 45; $+$, Ref. 46, 47) and absorption and magnetic circular dichroism spectra (Δ , Refs. 50, 51) for the $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$ perfect crystals are also included.

pact in the bonding than the Madelung terms, and (iii) the quantum mechanical interactions between the cluster and its surroundings are stronger going left in the series, from Lu to Ce, as it corresponds to the fact that the distance between the cluster ligands and the host ions becomes smaller.

Experimental data on the $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ vibrational frequencies of the ground electronic state of $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ln}^{3+}$ crystals are only available for Ce^{3+} and Pr^{3+} , to our knowledge; their values have been extracted from the vibrational progressions of low temperature $d-f$ emission spectra.^{17,19} The agreement of our theoretical results with these values (see Table II and Fig. 4) is very satisfactory and points out the accuracy of the methods that have been used. Similar accuracies have been demonstrated on previous tests of theoretical vibrational frequencies versus experimental data on $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{Pa}^{4+}$.⁸

The remaining experimental values of vibrational frequencies do not correspond to doped crystals but to $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$ perfect crystals. The comparison of the experimental data on Ce^{3+} (300 cm^{-1})¹⁹ and Pr^{3+} (298 cm^{-1})¹⁷ in $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ with the perfect crystal values measured on $\text{Cs}_2\text{NaCeCl}_6$ (279 cm^{-1})^{44–47} and $\text{Cs}_2\text{NaPrCl}_6$ (282 cm^{-1}),^{46,47} respectively (Table II, Fig. 4), makes it reasonable to expect that the vibrational frequencies measured on the rest of $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$ crystals should be smaller than those corresponding to the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ln}^{3+}$ defect crystals across the series. Considering this, the comparison of our doped crystal results with the $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$ experiments should be meaningful, and, therefore, we have included available experimental data on $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$ in Table II, and Fig. 4 for comparisons. The $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$ experimental data produced by Haley and Koningstein,⁴⁸ Cheng and Dorain,⁴⁹ Amberger *et al.*,^{44,45} and Tanner *et al.*,^{46,47} correspond to low temperature vibrational Raman; those published by Schwartz *et al.*,^{50,51} correspond to low temperature $f-f$ absorption and magnetic circular dichroism spectra. Altogether, they show basically two different trends across the series (see Fig. 4): whereas the data from Amberger *et al.*,^{44,45} and Tanner *et al.*,^{46,47} (\diamond and $+$ in Fig. 4) show an increase of the $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ values from Ce to Lu, the results of Haley and Koningstein⁴⁸ (\square in Fig. 4) show decreasing values from Eu to Tm. Our results compare best with the latter: our $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ values appear to be higher (as they should be, according to what has been discussed above) and parallel (from Eu to Tm) to those of Haley and Koningstein.⁴⁸

IV. CONCLUSIONS

In this paper we have studied two structural properties of Ln^{3+} impurities ($\text{Ln}=\text{Ce}$ to Lu) in the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ host crystal: the Ln–Cl bond length and the frequency of the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ symmetric stretch. The model for the Ln–Cl interactions used takes into account relativistic effects through the use of Wood–Boring AIMP effective core potentials and bonding interactions, including 48 + n ($n=1$ to 14) electron correlation, through the calculation of complete active space self-consistent-field (CASSCF) wave functions and energies followed by second order perturbation treatment (CASPT2). Interactions beyond first neighbors, between the $(\text{LnCl}_6)^{3-}$ cluster and frozen Hartree–Fock wave functions representing

the external Cs^+ , Na^+ , Y^{3+} , and Cl^- host ions, were modeled by the AIMP embedding operators. Simpler (*in vacuo* and Madelung) representations of the embedding host were also considered in order to ascertain the contribution of separate cluster-lattice interaction terms of the AIMP embedded cluster Hamiltonian to the bonding properties and their variation across the lanthanide series. The analyses of the results show that host effects, particularly those of quantum mechanical nature, strongly contribute to strengthen the Ln–Cl bonds and that the Ln–Cl bonding properties are less sensitive to the host going right in the series from Ce to Lu. The intracuster electron correlation effects on the bond lengths are significant, reduce the bond distance values, and grow from Ce to Lu, whereas they are negligible on the frequencies of the symmetric bond stretching mode. Comparison between the calculated and available experimental values of the vibrational frequencies on the doped crystals $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ and $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Pr}^{3+}$ are very satisfactory. Their comparison with available experimental values on the neat $\text{Cs}_2\text{NaLnCl}_6$ crystals, which show different variations going right in the series, is also presented and discussed. An important objective of this work, namely, the calculation of the Ln–Cl bond lengths in the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Ln}^{3+}$ series, is an answer, from an independent, theoretical ground, to the concluding remarks of recent spectroscopists work.²⁰ The calculated bond distance values presented here should be useful to explicitly include the local distortions the Ln^{3+} produce in the $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ host in the structural factor of the Judd–Morrison model for $4f \rightarrow 5d$ transitions.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partly supported by a grant from Ministerio de Ciencia y Tecnología, Spain (Dirección General de Investigación BQU2002-01316). B.O. acknowledges a fellowship (Beca FPI) from Ministerio de Ciencia y Tecnología, Spain.

- ¹S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystal* (Academic, New York, 1970).
- ²B. R. Judd, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 242 (1977).
- ³C. A. Morrison, *J. Chem. Phys.* **72**, 1001 (1980).
- ⁴H. P. Andres, K. Krämer, and H. U. Güdel, *Phys. Rev. B* **54**, 3830 (1996).
- ⁵Y. Shen and K. L. Bray, *Phys. Rev. B* **58**, 11944 (1998).
- ⁶P. J. Dereń, W. Stręk, E. Zych, and J. Drożdżyński, *Chem. Phys. Lett.* **332**, 308 (2000).
- ⁷N. M. Khaidukov, M. Kirm, S. K. Lam, D. Lo, V. N. Mkhov, and G. Zimmerer, *Opt. Commun.* **184**, 183 (2000).
- ⁸L. Seijo and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **115**, 5554 (2001).
- ⁹L. Seijo and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **118**, 5335 (2003).
- ¹⁰Z. Barandiarán and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **118**, 7439 (2003).
- ¹¹L. Seijo, Z. Barandiarán, and B. Ordejón, *Mol. Phys.* **101**, 73 (2003).
- ¹²Z. Barandiarán and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **119**, 3785 (2003).
- ¹³J. P. Morley, T. R. Faulkner, F. S. Richardson, and R. W. Schwartz, *J. Chem. Phys.* **77**, 1734 (1982).
- ¹⁴F. S. Richardson, M. F. Reid, J. J. Dallara, and R. D. Smith, *J. Chem. Phys.* **83**, 3813 (1985).
- ¹⁵M. F. Reid and F. S. Richardson, *J. Chem. Phys.* **83**, 3831 (1985).

- ¹⁶M. Laroche, M. Bettinelli, S. Girard, and R. Moncorgé, *Chem. Phys. Lett.* **311**, 167 (1999).
- ¹⁷P. A. Tanner, C. S. K. Mak, and M. D. Faucher, *Chem. Phys. Lett.* **343**, 309 (2001).
- ¹⁸P. A. Tanner, C. S. K. Mak, and M. D. Faucher, *J. Chem. Phys.* **114**, 10860 (2001).
- ¹⁹P. A. Tanner, C. S. K. Mak, N. M. Edelstein, K. Murdoch, G. Liu, J. Huang, L. Seijo, and Z. Barandiarán (unpublished).
- ²⁰M. Bettinelli and R. Moncorgé, *J. Lumin.* **92**, 287 (2001).
- ²¹P. Dorenbos, *J. Lumin.* **87–89**, 970 (2000).
- ²²P. Dorenbos, *J. Lumin.* **91**, 91 (2000).
- ²³Z. Barandiarán and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **89**, 5739 (1988).
- ²⁴L. Seijo and Z. Barandiarán, in *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*, edited by J. Leszczyński (World Scientific, Singapore, 1999), Vol. 4, p. 55.
- ²⁵S. Huzinaga, L. Seijo, Z. Barandiarán, and M. Klobukowski, *J. Chem. Phys.* **86**, 2132 (1987).
- ²⁶B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **48**, 157 (1980); P. E. M. Siegbahn, A. Heiberg, J. Almlöf, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **74**, 2384 (1981); P. Siegbahn, A. Heiberg, B. Roos, and B. Levy, *Phys. Scr.* **21**, 323 (1980).
- ²⁷K. Andersson, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **94**, 5483 (1990).
- ²⁸K. Andersson, P.-A. Malmqvist, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96**, 1218 (1992).
- ²⁹J. H. Wood and A. M. Boring, *Phys. Rev. B* **18**, 2701 (1978).
- ³⁰Z. Barandiarán and L. Seijo, *Can. J. Chem.* **70**, 409 (1992).
- ³¹R. D. Cowan and D. C. Griffin, *J. Opt. Soc. Am.* **66**, 1010 (1976).
- ³²S. Huzinaga and A. A. Cantu, *J. Chem. Phys.* **55**, 5543 (1971).
- ³³Detailed core and embedding AIMP data libraries in electronic format are available from the authors upon request or directly at the address <http://www.uam.es/quimica/aimp/Data/AIMPLibs.html> (see also Ref. 40).
- ³⁴L. Seijo, Z. Barandiarán, and E. Harguindey, *J. Chem. Phys.* **114**, 118 (2001).
- ³⁵T. H. Dunning and P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, edited by H. F. Schaefer III (Plenum, New York, 1977).
- ³⁶J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, and H. Tatewaki, in *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, edited by S. Huzinaga (Elsevier, Amsterdam, 1984).
- ³⁷A. Al-Abdalla, Z. Barandiarán, L. Seijo, and R. Lindh, *J. Chem. Phys.* **108**, 2005 (1998).
- ³⁸J. L. Pascual, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **98**, 9715 (1993).
- ³⁹L. Seijo and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **118**, 1921 (2003).
- ⁴⁰K. Andersson, M. Barysz, A. Bernhardsson *et al.*, MOLCAS version 5, Lund University, Sweden, 2000.
- ⁴¹R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **25**, 925 (1969).
- ⁴²R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diff., Theor. Gen. Crystallogr.* **32**, 751 (1976).
- ⁴³W. Küchle, M. Dolg, and H. Stoll, *J. Phys. Chem. A* **101**, 7128 (1997).
- ⁴⁴H. D. Amberger, G. G. Rosenbauer, and R. D. Fischer, *Mol. Phys.* **32**, 1291 (1976).
- ⁴⁵H. D. Amberger, G. G. Rosenbauer, and R. D. Fischer, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 379 (1977).
- ⁴⁶P. A. Tanner, X. Shangda, L. Yu-long, and M. Yi, *Phys. Rev. B* **55**, 12182 (1997).
- ⁴⁷L. Ning, P. A. Tanner, and X. Shangda, *Vib. Spectrosc.* **31**, 51 (2003).
- ⁴⁸L. V. Haley and J. A. Koningstein, *J. Raman Spectrosc.* **5**, 305 (1976).
- ⁴⁹C. Cheng and P. B. Dorain, *J. Chem. Phys.* **65**, 785 (1976).
- ⁵⁰R. W. Schwartz, H. G. Brittain, J. P. Riehl, W. Yeakel, and F. S. Richardson, *Mol. Phys.* **34**, 361 (1977).
- ⁵¹R. W. Schwartz, T. R. Faulkner, and F. S. Richardson, *Mol. Phys.* **38**, 1767 (1979).
- ⁵²C. Reber, H. U. Güdel, G. Meyer, T. Schleid, and C. A. Daul, *Inorg. Chem.* **28**, 3249 (1989).

Bond lengths of $4f^1$ and $5d^1$ states of Ce^{3+} hexahalides

Zoila Barandiarán^{a,b,1}, Norman M. Edelstein^c, Belén Ordejón^a,
Fernando Ruipérez^a, Luis Seijo^{a,b,*,2}

^aDepartamento de Química, C-XIV, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

^bInstituto Universitario de Ciencia de Materiales Nicolás Cabrera, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

^cChemical Sciences Division, MS70A-1150, Lawrence Berkeley National Laboratory, 1 Cyclotron Road, Berkeley, CA 94720-8175, USA

Received 4 May 2004; received in revised form 3 September 2004; accepted 13 September 2004

Abstract

Ligand and solvent effects on the bond length shift experienced by complexes of lanthanide ions upon $4f \rightarrow 5d$ excitation, addressed by means of ab initio embedded cluster calculations, are presented on the clusters $(\text{CeF}_6)^{3-}$, $(\text{CeCl}_6)^{3-}$, and $(\text{CeBr}_6)^{3-}$ in solid elpasolites, in liquid acetonitrile and in vacuo. Previous predictions of bond length shortening upon $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ excitation seem to be general and, in particular, chloride and bromide compounds in liquid solution are predicted to be good candidates for excited-state EXAFS measurements of the distortion signs. A quantitative analysis of contributions to the bond length shifts is presented, which shows the importance of ligand field effects and points out insufficiencies in the Judd–Morrison model proposed to account for $4f \rightarrow 5d$ transitions in crystals.

© 2004 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: Lanthanide complexes; Ce^{3+} ; Halides; Elpasolites; Bond lengths; Excited states; f to d transitions; Ab initio calculations; Solvent effects

1. Introduction

Although the bond lengths between f -element ions and their ligands have been traditionally assumed to lengthen upon $4f \rightarrow 5d$ and $5f \rightarrow 6d$ electronic excitations (see Fig. 2 of Ref. [1] as an example of this assumption), ab initio theoretical studies on lanthanide and actinide impurities in chloride crystals with the f -element ion in an octahedral sixfold coordination have shown that the bond length is in fact shortened by $f \rightarrow d(t_{2g})$ excitations and lengthened by $f \rightarrow d(e_g)$ excitations [2–6]. On the basis of a quantum chemical analysis of interactions [6], the bond length shifts have been

interpreted as originating from two effects: (i) The inner f^n open-shell is shielded by the outer p^6 closed-shell, whose interaction with the ligands dominates the bond length in the f^n configuration, but the $f \rightarrow d$ excitation exposes the d electron to covalent interactions and leaves an inner f -hole behind, both effects leading to a shortening of the bond length upon excitation. (ii) A large effective ligand field, which is enhanced by covalency, stabilizes the $d(t_{2g})$ and destabilizes the $d(e_g)$ molecular orbitals, which further shortens the bond length in the $f \rightarrow d(t_{2g})$ excitation and lengthens it in the $f \rightarrow d(e_g)$ excitation.

The ab initio methods used to make the predictions are theoretically sound, i.e. they are reliable in the general consideration of non-dynamic and dynamic electron correlation effects [7–10], host embedding effects [11], scalar and spin–orbit coupling relativistic effects [12,13], as well as in the specific application to f elements [14,15], and they lead not only to good transition energies [3,4], but also to good absorption and emission band shapes [2,5], which means that the

*Corresponding author. Departamento de Química, C-XIV, Universidad Autónoma de Madrid, Campus de Cantoblanco 28049 Cantoblanco, Madrid, Spain. Fax: +34 914975238.

E-mail address: luis.seijo@uam.es (L. Seijo).

¹On sabbatical leave of absence at Lawrence Berkeley National Laboratory, 1 Cyclotron Road, Berkeley, CA 94720-8175, USA.

²On sabbatical leave of absence at Department of Chemistry, University of California, Berkeley, CA 94720-1460, USA.

computed vibrational frequencies and absolute values of the bond length shifts are approximately correct. However, a definite proof of the predictions on the sign of the bond length shifts can only be provided by experiments, e.g. by excited-state EXAFS measurements. It is very likely that experiments of this kind will be done in liquid solution. The uncertainties in these kinds of experiment are expected to be smaller for larger absolute values of the bond length shifts. Accordingly, we address in this paper the following questions: Do the signs of the $f \rightarrow d$ bond length shifts depend on the ligand and on the solvent? What ligands and solvents give more negative $f \rightarrow d(t_{2g})$ bond length shifts?

In order to provide answers to these questions, we present the results of *ab initio* embedded cluster calculations on the $4f^{1-2}A_{2u}$, $5d(t_{2g})^{1-2}T_{2g}$, and $5d(e_g)^{1-2}E_g$ states of the clusters $(\text{CeF}_6)^{3-}$, $(\text{CeCl}_6)^{3-}$, and $(\text{CeBr}_6)^{3-}$ embedded in cubic elpasolite hosts (K_2NaGaF_6 , $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, and $\text{Cs}_2\text{NaYBr}_6$, respectively), and in liquid acetonitrile, CH_3CN , as well as in *vacuo*. Furthermore, we present a quantitative analysis of the values of the $f \rightarrow d$ bond length shifts in terms of the vibrational frequencies and the variations of the transition energies with the bond distance. By means of this analysis, which serves to clarify the reasons behind the different quantitative behavior of the bond length shifts in fluorides and chlorides, we show that the model of Judd and Morrison [16,17], proposed by Bettinelli and Moncorgé [18] to account for the reduction of the $4f \rightarrow 5d$ transition energy experienced by lanthanide ions in crystals, and used by Dorenbos [19–22] in order to rationalize and predict $4f \rightarrow 5d$ transitions in a large number of hosts, is insufficient because important repulsive contributions are missing. These missing terms are essential to understanding these transitions in the fluoride compounds.

2. Results and discussion

Firstly, we performed CASSCF calculations [7] with the CG-AIMP relativistic embedded cluster Hamiltonian [11,12] on the above-mentioned clusters embedded in AIMP representations of the elpasolite lattices produced in Refs. [23,24]. The active orbital space was made of the MOs with main character Ce $4f$ and $5d$. All the relevant interactions for this problem except dynamic correlation are included at this stage, in which optimized molecular orbitals are produced. These MOs were used in a second step in CASPT2 calculations [8,9], where dynamic correlation from the 48 electrons in MOs of main character $2s$ and $2p$ of F, $3s$ and $3p$ of Cl, or $4s$ and $4p$ of Br, and from the 9 electrons in MOs of main character Ce $5s$, $5p$, and $4f$ or $5d$ are included by means of multireference perturbation theory techniques. A [Kr] frozen-core Cowan-Griffin relativistic *ab initio* model

potential (CG-AIMP) was used for Ce, together with a $(14s10p10d8f3g)/[6s5p6d4f1g]$ Gaussian basis set. A [He] frozen-core CG-AIMP was used for F with a $(5s6p1d)/[3s4p1d]$ Gaussian basis set, a [Ne] frozen-core CG-AIMP was used for Cl with a $(7s7p1d)/[3s4p1d]$ basis set, and a [Ar,3d] frozen-core CG-AIMP was used for Br with a $(9s8p4d)/[3s4p2d]$ basis set. For the clusters in liquid CH_3CN solution we used the reaction field method with the Kirkwood model for a polarizable continuum of a given dielectric constant (38.8 for liquid acetonitrile at room temperature), in which a cluster is located in a spherical cavity within the polarizable medium, which is in turn polarized and creates a reaction field that acts back on the cluster. The problem is solved self-consistently. Using a conventional approach, the sizes of the cavities were optimized and ad hoc Pauli repulsion terms were added which prevent the cluster wave functions from collapsing onto the polarizable continuum [25,26]. All the calculations were performed with the program MOLCAS [27]. The results of our best calculations, CASPT2, are summarized in Tables 1 and 2 and in Fig. 1. The figure includes the bond length shifts resulting from the CASSCF calculations without dynamic correlation.

We observe that the bond length pattern

$$R_e[5d(t_{2g})^1] < R_e[4f^1] < R_e[5d(e_g)^1]$$

is the same for all ligands and solvents, with $R_e[4f^1] \approx R_e[5d(e_g)^1]$ in the bromine compound (see below). Consistently with the analysis of interactions responsible for the bond length shifts [6], ligands giving more covalent interactions and with more electron donor character led to more negative values of $\Delta R_e(f \rightarrow d(t_{2g})) = R_e[5d(t_{2g})^1] - R_e[4f^1]$. With respect to solvent effects,

Table 1
Computed bond lengths (Å) and breathing mode vibrational frequencies (cm^{-1})

	In elpasolite		In acetonitrile		In <i>vacuo</i>	
	R_e	ω_{a1g}	R_e	ω_{a1g}	R_e	ω_{a1g}
$(\text{CeF}_6)^{3-}$						
$4f^{1-2}A_{2u}$	2.163	678	2.308	475	2.379	348
$5d(t_{2g})^{1-2}T_{2g}$	2.154	681	2.285	487	2.344	371
$5d(e_g)^{1-2}E_g$	2.196	668				
$(\text{CeCl}_6)^{3-}$						
$4f^{1-2}A_{2u}$	2.687	307	2.816	236	2.863	206
$5d(t_{2g})^{1-2}T_{2g}$	2.645	308	2.757	242	2.787	213
$5d(e_g)^{1-2}E_g$	2.705	301	2.836	230		
$(\text{CeBr}_6)^{3-}$						
$4f^{1-2}A_{2u}$	2.792	198	2.924	153	2.970	135
$5d(t_{2g})^{1-2}T_{2g}$	2.746	201	2.859	159	2.893	144
$5d(e_g)^{1-2}E_g$	2.799	191	2.927	144	2.970	128

it can be seen in Fig. 1 that all solvents tend to diminish the size of the $f \rightarrow d(t_{2g})$ bond length shift experienced by the isolated clusters. Moving from in vacuo to acetonitrile liquid solution to elpasolite solid solution means increasing the state of polarization of the medium surrounding the $(\text{CeL}_6)^{3-}$ clusters (although solid elpasolites have much smaller dielectric constants than acetonitrile, they are a more polarized medium), so that the results indicate that the more polarized the solvent is, the more it diminishes the $f \rightarrow d(t_{2g})$ bond length shift. This makes sense because a polarized medium stabilizes the halide anions, diminishing their ability for covalent bonding and electron donation, e.g. the interaction between a Cl^- and a Na^+ is more covalent and with a larger charge transfer from the first to the

second in the diatomic molecule in the gas phase than in rock salt. We must expect the $(\text{CeL}_6)^{3-}$ clusters to have bond length shifts within the limits shown in Fig. 1 in all liquid solvents that do not chemically interact with the halide ligands, because they would be polarized less than the solid elpasolites. This means they should be observable in excited-state EXAFS experiments in liquid solution.

The breathing mode vibrational frequencies follow the bond lengths: shorter bond lengths go together with larger force constants. We note that the vibrational frequencies of the three states are very similar for each ligand/solvent pair, as shown in Table 1.

As a means to estimate the precision of the predicted bond length shifts, as well as the vibrational frequencies, we calculated the $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ and $4f \rightarrow 5d(e_g)$ absorption band profiles of the chloride and bromide compounds in acetonitrile using wave packet propagation [28,29] as in previous cases [2,5]. We used an arbitrary value for the broadening factor of 150 cm^{-1} in order to simulate the effect of room temperature. We calculated the oscillator strengths of both compounds in order to be able to compare their intensities; their ratio is $f((\text{CeBr}_6)^{3-})/f((\text{CeCl}_6)^{3-}) = 0.99$. We show the results in Fig. 2. The $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ profile compares very well with the room temperature experiment of Ryan and Jørgensen (see Fig. 4 of Ref. [30]), for which the wavelengths and relative intensities of the peaks are given by arrows. This indicates that the absolute value of the computed $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ bond length shifts of the chloride and bromide compounds are reliable. We predict the $4f \rightarrow 5d(e_g)$ absorption bands to be narrow; measurements of this absorption in liquid solution have not been reported to the best of our knowledge.

The transition energies shown in Table 2 follow the expected qualitative trends. Let us start with the energy

Table 2
Computed minimum-to-minimum transition energies (cm^{-1})

	In elpasolite	In acetonitrile	In vacuo
$(\text{CeF}_6)^{3-}$			
$4f \rightarrow 5d(t_{2g})$	27,100	30,700	31,300
$4f \rightarrow 5d(e_g)$	64,500		
$4f \rightarrow \langle 5d \rangle$	42,060		
$5d(t_{2g}) \rightarrow 5d(e_g)$	37,400		
$(\text{CeCl}_6)^{3-}$			
$4f \rightarrow 5d(t_{2g})$	24,300	27,700	28,200
$4f \rightarrow 5d(e_g)$	47,200	45,300	
$4f \rightarrow \langle 5d \rangle$	33,460	34,740	
$5d(t_{2g}) \rightarrow 5d(e_g)$	22,900	17,600	
$(\text{CeBr}_6)^{3-}$			
$4f \rightarrow 5d(t_{2g})$	22,200	25,700	26,700
$4f \rightarrow 5d(e_g)$	44,100	41,400	41,600
$4f \rightarrow \langle 5d \rangle$	30,960	31,980	32,660
$5d(t_{2g}) \rightarrow 5d(e_g)$	21,900	15,700	14,900

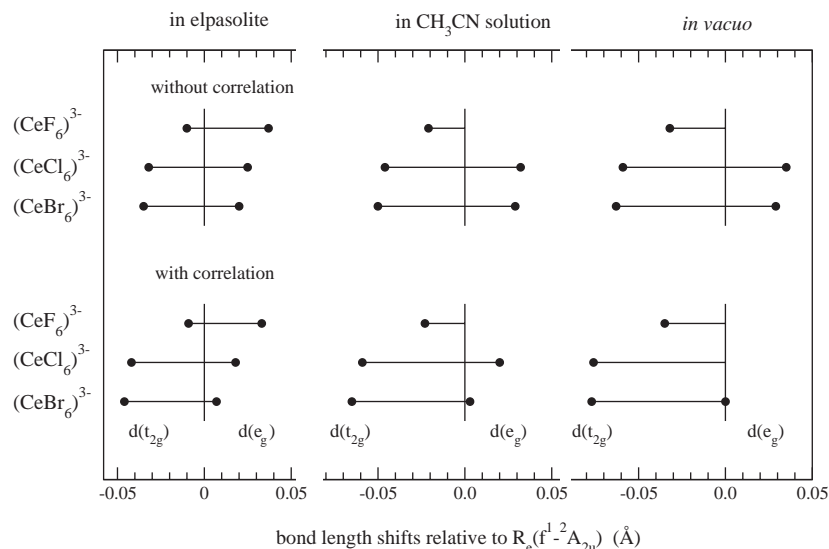


Fig. 1. Computed $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ and $4f \rightarrow 5d(e_g)$ bond length shifts. The results with correlation correspond to our best calculation, CASPT2.

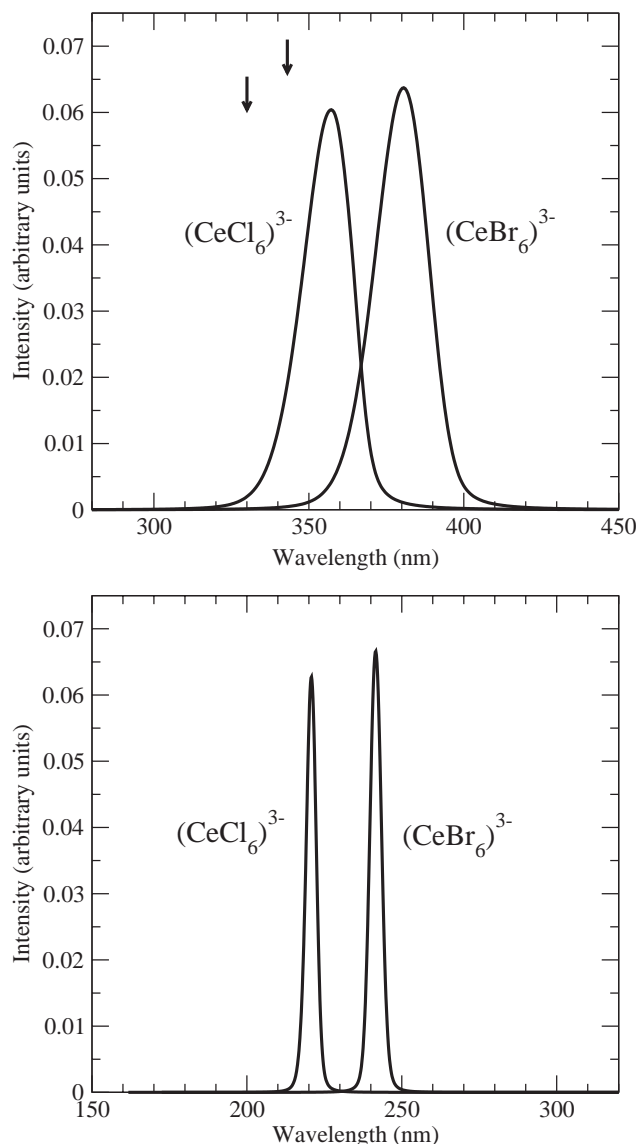


Fig. 2. Simulated $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ (upper graph) and $4f \rightarrow 5d(e_g)$ (lower graph) room temperature absorption band shapes of $(\text{CeCl}_6)^{3-}$ and $(\text{CeBr}_6)^{3-}$ in acetonitrile solution. Arrows in the upper graph indicate the experimental peaks. The points of the arrows indicate the intensities taken from Fig. 4 of Ref. [30].

differences between the two $5d$ ligand field split states, $5d(t_{2g}) \rightarrow 5d(e_g)$, which correspond to the crystal field theory parameter $10Dq$ and are a measure of the effective ligand fields. They show that the effective ligand field decreases from F to Br ligands and from more polarized to less polarized solvents. Using these data, one can define the energy of the center of gravity or baricenter state of the $5d^1$ configuration as the weighted average of the $5d(t_{2g})^1 - {}^2T_{2g}$ and $5d(e_g)^1 - {}^2E_g$ states, so that the transitions $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ and $4f \rightarrow 5d(e_g)$ can be regarded as the transition to the baricenter, $4f \rightarrow \langle 5d \rangle$, minus $\frac{2}{5}$ and plus $\frac{3}{5}$ of the $5d(t_{2g}) \rightarrow 5d(e_g)$ one respectively. At first sight, the

$4f \rightarrow \langle 5d \rangle$ transition energy follows qualitatively the model of Judd–Morrison, according to which it equals the Ce^{3+} free-ion transition energy minus a contribution which depends on the ligand polarizability, α_L and the Ce–Ligand distance:

$$\Delta E(4f \rightarrow \langle 5d \rangle)_{\text{CeL}_6^{3-}} - \Delta E(4f \rightarrow \langle 5d \rangle)_{\text{Ce}^{3+}} \approx -(\langle r^2 \rangle_{5d} - \langle r^2 \rangle_{4f}) \sum_L \frac{\alpha_L e^2}{R_{\text{Ce-L}}^6}. \quad (1)$$

In effect, from F^- to Br^- ligands the transition is diminished, as the ligand polarizability increases; since the bond length gives the opposite trend (it is larger in bromide compounds), it appears that it is the effect of the ligand polarizability that controls the tendency. Changing solvent for a given ligand should have little effect on the ligand polarizability and the effect must be controlled by the bond length: longer bond lengths from elpasolite to acetonitrile to gas phase go together with larger $4f \rightarrow \langle 5d \rangle$ transition energies. However, as shown below, this description seems to be oversimplified.

Before discussing the limits of application of the Judd–Morrison model for the $f \rightarrow d$ transitions of f-element ion complexes, let us comment on the fact that the effective ligand field diminishes significantly from F^- to Cl^- (or Br^-) ligands according to the $\Delta E(t_{2g} \rightarrow e_g)$ transition energies, whereas $\Delta R_e(t_{2g} \rightarrow e_g)$ experiences a significant increase, an apparent contradiction in the effects of the ligand field. However, this can be understood as a consequence of the bond force constant largely diminishing from F^- to Cl^- . Let us discuss this in some detail: The energy of an electronic state i at a given nuclear configuration of the breathing mode near its minimum can be expressed as

$$E_i(R) = E_{0,i} + \frac{1}{2}k_i(R - R_{0,i})^2 + \dots \quad (2)$$

and the corresponding force acting on the ligands as

$$F_i = -E'_i = -\frac{dE_i}{dR} = -k_i(R - R_{0,i}) + \dots \quad (3)$$

Let us call the difference in the atomic forces induced by the $i \rightarrow f$ transition ($-\frac{d}{dR}(E_f - E_i)$), the Frank–Condon force $F_{\text{FC}}(i \rightarrow f)$, because it is the force acting on the atoms in the f state at the equilibrium of the i state. If the bond force constants of the initial and final states involved in an electronic transition are similar (which is the case here), $k_i \approx k_f \approx k$, then $F_{\text{FC}}(i \rightarrow f) = -\Delta E'(i \rightarrow f) = k(R_{0,f} - R_{0,i}) + \dots$, and the $i \rightarrow f$ bond length shift is:

$$\begin{aligned} \Delta R_e(i \rightarrow f) &= R_{0,f} - R_{0,i} \approx \frac{F_{\text{FC}}(i \rightarrow f)}{k} \\ &= \frac{-\Delta E'(i \rightarrow f)}{k}. \end{aligned} \quad (4)$$

This allows for an analysis of the bond length shifts if the force constants and the slopes of the transition

energies are known. The results of the present ab initio calculations are shown in Table 3. The validity of this analysis in the case of the $t_{2g} \rightarrow e_g$ bond length shift is supported by comparing the third and fourth rows. The values of $\Delta E'(t_{2g} \rightarrow e_g)$ (second row) simply confirm the qualitative prediction of crystal field theory that the R derivative of the ligand field is negative (which is the ultimate reason for the bond length increase) and its absolute value increases with the ligand field itself [in CFT: $d(10Dq)/dR = -5(10Dq)/R$], although the quantitative variation is different (it follows $R^{-3.6}$, $R^{-3.9}$, and $R^{-3.5}$ laws for the fluoride, chloride, and bromide compounds respectively, according to our calculations). What is interesting to see is that the significant increase of $\Delta R_e(t_{2g} \rightarrow e_g)$ from the fluoride to the chloride compounds by a factor of approximately 1.45, is the result of two opposite contributions, namely, a lowering due to the lower absolute value of the transition energy slope (which is the consequence of a lower field) and a large, dominant increment due to the reduction in the force constant (with a factor of 2.63):

$$\frac{\Delta R_e(t_{2g} \rightarrow e_g)_{\text{Cl}}}{\Delta R_e(t_{2g} \rightarrow e_g)_{\text{F}}} \approx \frac{\Delta E'(t_{2g} \rightarrow e_g)_{\text{Cl}}}{\Delta E'(t_{2g} \rightarrow e_g)_{\text{F}}} \times \frac{k_{\text{F}}}{k_{\text{Cl}}} = 0.56 \times 2.63 \quad (5)$$

The same quantitative analysis can be fruitfully applied to the $f \rightarrow d$ bond length shifts using the slope of the transition energy to the d baricenter (fifth row of Table 3) and the fact that the individual transitions can be described as the transition to the baricenter minus/plus fractions of the $5d$ effective ligand field splitting. Firstly, the chloride and bromide compounds exhibit positive slopes of the $f \rightarrow \langle d \rangle$ transitions, which mean significant contributions to inwards distortions upon $f \rightarrow d$

excitation in both compounds. Interestingly, although this disagrees with the usual assumption that this excitation provides an outwards distortion, it is in qualitative agreement with the Judd–Morrison model presently accepted to describe the energies of the $f \rightarrow d$ transitions, according to which these energies should be smaller at shorter distances and, so, the $f \rightarrow d$ transitions should cause an inwards distortion. The total distortions produced by the individual transitions are obtained after adding the effective ligand field effects, which are larger in size due to the larger transition energy slopes. They significantly enhance the inwards distortion of the $f \rightarrow d(t_{2g})$ excitation. Simultaneously, they reverse the sign of the distortion produced by the $f \rightarrow d(e_g)$ excitation; in the bromide compound this effect compensates the inwards tendency of the $f \rightarrow \langle d \rangle$ almost perfectly, because the slope of the $f \rightarrow \langle d \rangle$ transition energy and $\frac{3}{5}$ of the slope of the $d(t_{2g}) \rightarrow d(e_g)$ transition energy are almost equal in magnitude and of opposite sign. Thus, the bond length does not change significantly upon $f \rightarrow d(e_g)$ excitation.

However, the fluoride shows a negative slope of $\Delta E(f \rightarrow \langle d \rangle)$. This pulls the bonds slightly, so that their overall shrinking is entirely due to the ligand field effects. This result indicates that the Judd–Morrison model is insufficient to account for the $f \rightarrow d$ transitions in f -element ion complexes because it only considers attractive interactions that predict the R derivative of the $f \rightarrow d$ transition energies to be positive. Repulsive interactions must also be present because, in a molecular orbital theory description, these are basically non-bonding to antibonding MO transitions. As we have just seen, the repulsive interactions leading to a negative slope of $\Delta E(f \rightarrow \langle d \rangle)$ are dominant in $(\text{CeF}_6)^{3-}$. In this fluoride, the effects due to the ligand field splitting of the d orbitals are the key factor.

Table 3

Computed bond stretching force constants ($\text{cm}^{-1}/\text{\AA}^2$), Frank-Condon forces (negative bond length derivatives of the transition energies) ($\text{cm}^{-1}/\text{\AA}$), and analysis of the $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ and $5d(t_{2g}) \rightarrow 5d(e_g)$ bond length shifts (\AA), for the clusters $(\text{CeF}_6)^{3-}$, $(\text{CeCl}_6)^{3-}$, and $(\text{CeBr}_6)^{3-}$ in elpasolite hosts

	Units	$(\text{CeF}_6)^{3-}$	$(\text{CeCl}_6)^{3-}$	$(\text{CeBr}_6)^{3-}$
k	$\text{cm}^{-1}/\text{\AA}^2$	15.4×10^5	5.86×10^5	5.48×10^5
$\Delta E'(t_{2g} \rightarrow e_g)$	$\text{cm}^{-1}/\text{\AA}$	−63700	−35500	−28700
$F_{\text{FC}}(t_{2g} \rightarrow e_g)/k$	\AA	0.041	0.061	0.052
$\Delta R_e(t_{2g} \rightarrow e_g)$	\AA	0.042	0.060	0.053
$\Delta E'(f \rightarrow \langle d \rangle)$	$\text{cm}^{-1}/\text{\AA}$	−9980	11400	15010
$F_{\text{FC}}(f \rightarrow \langle d \rangle)/k$	\AA	0.006	−0.019	−0.027
$\frac{2}{5} \Delta E'(t_{2g} \rightarrow e_g)/k$	\AA	−0.016	−0.024	−0.021
$F_{\text{FC}}(f \rightarrow t_{2g})/k$	\AA	−0.010	−0.043	−0.048
$\Delta R_e(f \rightarrow t_{2g})$	\AA	−0.009	−0.042	−0.046
$-\frac{3}{5} \Delta E'(t_{2g} \rightarrow e_g)/k$	\AA	0.025	0.037	0.031
$F_{\text{FC}}(f \rightarrow e_g)/k$	\AA	0.031	0.018	0.004
$\Delta R_e(f \rightarrow e_g)$	\AA	0.033	0.018	0.007

3. Conclusions

Previous predictions of bond length shortening experienced by f -element hexachlorides in ionic solid hosts upon $4f \rightarrow 5d(t_{2g})$ and $5f \rightarrow 6d(t_{2g})$ excitations are confirmed here and extended to hexafluorides and hexabromides of Ce^{3+} . This behavior is also predicted to be present in liquid solutions. Chloride and bromide compounds in liquid acetonitrile are good candidates for excited-state EXAFS measurements to determine the sign of the bond length changes. Also, the change of bond length upon electronic excitation is related to the Frank–Condon force (the force acting on the atoms in the final state at the equilibrium nuclear configuration of the initial state) and the force constant. This expression is used to explain the dependence of the bond length shifts $\Delta R_e(t_{2g} \rightarrow e_g)$ on the effective ligand field, which might seem anomalous at first sight. Finally, the present

ab initio calculations give negative values for the slope of the excitation energy $\Delta E(f \rightarrow \langle d \rangle)$ of $(\text{CeF}_6)^{3-}$ with respect to the Ce–F bond distance; this result contradicts the Judd–Morrison model used for the interpretation of the $f \rightarrow d$ transitions, which predicts positive values in all cases.

Acknowledgment

This research was supported in part by Dirección General de Investigación, Ministerio de Ciencia y Tecnología, Spain, under Contract BQU2002-01316, and by the Director, Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Chemical Sciences Division of the US, Department of Energy under Contract No. DE-AC03-76SF00098 with the University of California. Z.B. and L.S. acknowledge sabbatical fellowships from Ministerio de Educación, Cultura y Deportes, Spain. B.O. and F.R. acknowledge Ph.D. fellowships from Ministerio de Ciencia y Tecnología, Spain.

References

- [1] N.M. Khaidukov, M. Kirm, S.K. Lam, D. Lo, V.N. Mkhov, G. Zimmerer, *Opt. Comm.* 184 (2000) 183.
- [2] L. Seijo, Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 5554.
- [3] Z. Barandiarán, L. Seijo, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 7439.
- [4] L. Seijo, Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 5335.
- [5] P.A. Tanner, C.S.K. Mak, N.M. Edelstein, K.M. Murdoch, G. Liu, J. Huang, L. Seijo, Z. Barandiarán, *J. Amer. Chem. Soc.* 125 (2003) 13225.
- [6] Z. Barandiarán, L. Seijo, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 3785.
- [7] B.O. Roos, P.R. Taylor, P.E.M. Siegbahn, *Chem. Phys.* 48 (1980) 157;
P.E.M. Siegbahn, A. Heiberg, J. Almlöf, B.O. Roos, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 2384;
P. Siegbahn, A. Heiberg, B. Roos, B. Levy, *Phys. Scr.* 21 (1980) 323.
- [8] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B.O. Roos, A.J. Sadlej, K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5483.
- [9] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B.O. Roos, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 1218.
- [10] J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B.O. Roos, L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys. Lett.* 288 (1998) 299.
- [11] Z. Barandiarán, L. Seijo, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 5739.
- [12] Z. Barandiarán, L. Seijo, *Can. J. Chem.* 70 (1992) 409.
- [13] L. Seijo, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 8078.
- [14] L. Seijo, Z. Barandiarán, E. Harguindey, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 118.
- [15] L. Seijo, Z. Barandiarán, B. Ordejón, *Mol. Phys.* 101 (2003) 73.
- [16] B.R. Judd, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 242.
- [17] C.A. Morrison, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 1001.
- [18] M. Bettinelli, R. Moncorgé, *J. Lumin.* 92 (2001) 287.
- [19] P. Dorenbos, *J. Lumin.* 87–89 (2000) 970.
- [20] P. Dorenbos, *J. Lumin.* 91 (2000) 91.
- [21] P. Dorenbos, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 15640.
- [22] P. Dorenbos, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 15650.
- [23] L. Seijo, Z. Barandiarán, L.G.M. Pettersson, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 4041.
- [24] A. Al-Abdalla, Z. Barandiarán, L. Seijo, R. Lindh, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 2005.
- [25] G. Karlström, *J. Phys. Chem.* 92 (1998) 1315.
- [26] A. Bernhardsson, R. Lindh, G. Karlström, B.O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* 251 (1996) 141.
- [27] G. Karlstrom, R. Lindh, P.A. Malmqvist, B.O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, L. Seijo, *Comp. Mater. Sci.* 28 (2003) 22.
- [28] E.J. Heller, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 1544.
- [29] E.J. Heller, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 368.
- [30] J.L. Ryan, C.K. Jørgensen, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 2845.

5f→5f transitions of U⁴⁺ ions in high-field, octahedral fluoride coordination: The Cs₂GeF₆:U⁴⁺ crystal

Belén Ordejón

Departamento de Química, C-XIV, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

Luis Seijo and Zoila Barandiarán^{a)}

Departamento de Química, C-XIV, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

and Instituto Universitario de Ciencia de Materiales Nicolás Cabrera, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

(Received 21 July 2005; accepted 21 September 2005; published online 18 November 2005)

The U–F bond length, totally symmetric vibrational frequency, and 5f² energy levels of the Cs₂GeF₆:U⁴⁺ crystal are predicted through quantum-chemical calculations on the embedded (UF₆)²⁻ cluster. The U⁴⁺ ions substitute for much smaller Ge⁴⁺ retaining octahedral site symmetry, which is useful to interpret the electronic transitions. The structure of the 5f² manifold: its energy range, the crystal splitting of the 5f² levels, their parentage with free-ion levels, and the energy gaps appearing within the manifold, is presented and discussed, which allows to suggest which are the possible 5f² luminescent levels. The effects of Cl-to-F chemical substitution are discussed by comparison with isostructural Cs₂ZrCl₆:U⁴⁺. The energy range of the 5f² manifold increases by some 6000 cm⁻¹ and all levels shift to higher energies, but the shift is not uniform, so that noticeable changes of order are observed from Cs₂ZrCl₆:U⁴⁺ to Cs₂GeF₆:U⁴⁺. The comparison also reveals that the green-to-blue up-conversion luminescence, which has been experimentally detected and theoretically discussed on Cs₂ZrCl₆:U⁴⁺, is quenched in the fluoride host. The results of the Cs₂GeF₆:U⁴⁺ are used as a high-symmetry model to try to understand why efficient radiative cascade emissions in the visible do not occur for charged U⁴⁺ defects in low-symmetry YF₃ crystals. The results presented here suggest that theoretical and experimental investigations of 4f/5f ions doped in octahedral, high-symmetry fluoride crystals may be conducted even when the mismatch of ionic radii between the lanthanide/actinide ions and the substituted cations of the host is considerably large. Investigations of these new materials should reveal interesting spectroscopic features without the difficulties associated with more commonly used low-symmetry fluoride hosts. © 2005 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2121567]

I. INTRODUCTION

The interest of investigating U⁴⁺ in fluoride hosts has been stressed recently by different authors.^{1–4} It is related, on the one hand, to the wide transparency window of the fluorides that allows for very high-energy excitation and, on the other hand, to the potentiality of U⁴⁺-doped fluorides as either tunable UV solid-state lasers or as phosphor systems based on quantum cutting or cascade luminescence in the visible range.^{1–4} When the highest 5f²-¹S₀ level of U⁴⁺ defects is immersed in the 5f¹ 6d¹ band and the lowest 5f¹ 6d¹ level is well separated from the rest of lower f² states, strong, broad, and fast UV 5f¹ 6d¹→5f² luminescence may be observed after high-energy excitation,^{1,3} whereas if the 5f²-¹S₀ level is lower in energy and close to the 5f¹ 6d¹ band, nonradiative decay to the ¹S₀ may occur and be followed by a number of ¹S₀ emissions (in the visible range) that may be followed, on a second step, by a series of lower-frequency emissions (also in the visible) from lower f² levels.³ Whether one or the other occurs depends on the relative position of

the 5f² and 5f¹ 6d¹ manifolds, but also on the energy range of both manifolds and the number and size of energy gaps appearing between the numerous excited states, all of which result from the interplay of host effects and spin-orbit coupling on the U⁴⁺ free-ion levels and are controlled by the choice of host crystal. Fluoride crystals can affect this interplay very strongly: In effect, fluoride ligands are expected to produce smaller reductions of the energy of free-ion 5f¹ 6d¹ levels with respect to the 5f² ground state than the more polarizable chloride or bromide ligands, which may result in higher-energy 5f¹ 6d¹ crystal levels.^{5–7} They are also known to induce stronger electrostatic field than chlorides and bromides which definitely affects the structure of the 5f¹ 6d¹ manifold and also of the 5f² manifold.^{8,9} Vibrational frequencies of fluoride complexes are much higher due to the fluorine small mass, which favors nonradiative decay. Furthermore, it has been recently shown that different combinations of these features, through the choice of different fluoride hosts, may result in strong and fast 5f¹ 6d¹→5f² emission, such as in LiYF₄:U⁴⁺,^{1,3} or slow 5f²→5f² luminescence, such as in YF₃:U⁴⁺.⁴ However, the fluoride hosts studied so far, of which LiYF₄ and YF₃ are good examples, accommodate the U⁴⁺ impurities in low-symmetry sites and

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: zoila.barandiaran@uam.es

lead to charged defects, all of which make it very difficult to get detailed descriptions of the defects actually formed and of their electronic structure. So, the lack of inversion center at the substitutional site allows for $5f^2-5f^1 6d^1$ configuration mixing. Also, the need for charge compensation leads to several U^{4+} defects whose luminescence properties sum up into a complex emission spectra. In effect, variation of temperature has revealed the existence of two different crystallographic sites in $YLiF_4$ and YF_3 hosts, which differ in the way U^{4+} excess charge is compensated; the emission of these two sites sums up and leads to two groups of $5f^1 6d^1 \rightarrow 5f^2$ emissions in $LiYF_4:U^{4+}$ and to $5f^2 \rightarrow 5f^2$ and $5f^1 6d^1 \rightarrow 5f^2$ emissions in $YF_3:U^{4+}$.

Taking all this into account, the study of U^{4+} defects in highly symmetric (in particular, centrosymmetric) fluoride hosts is timely and interesting because of two reasons: (i) their potentiality as either UV solid-state lasers or as quantum cutters in the visible and (ii) their use as highly symmetric models for more complex, low-symmetry U^{4+} -doped fluorides, such as those referred above. Consequently, we have decided to study the structure and $5f^2 \rightarrow 5f^2$ and $5f^2 \rightarrow 5f^1 6d^1$ transitions of U^{4+} defects in cubic Cs_2GeF_6 host using quantum-chemical methods that, making explicit use of wave functions, incorporate electron correlation, relativistic effects including spin-orbit coupling, and host embedding effects in $Cs_2GeF_6:(UF_6)^{2-}$ embedded-cluster calculations, which are similar to the ones performed on U^{3+} and U^{4+} defects in the Cs_2NaYCl_6 and Cs_2ZrCl_6 hosts.^{10,11} The cubic Cs_2GeF_6 crystal has been used to dope tetravalent transition-metal ions such as Mn^{4+} ,¹² Os^{4+} ,¹³ and Pt^{4+} ,¹⁴ and it is known to provoke strong octahedral field effects on their $d-d$ spectra. Therefore, it is a good candidate host to study neutral defects of U^{4+} ions in high-field, octahedral fluoride coordination. The mismatch between the U^{4+} and Ge^{4+} ionic radii in sixfold coordination is large (it is estimated to be about 0.44 Å),^{15,16} however, in this crystal, consecutive GeF_6 units are separated 9.021 Å from each other in the (100) directions, which allows for the necessary outwards distortion of the fluorines of the $(UF_6)^{2-}$ defect.

In this paper we present and discuss in detail the structure of the $5f^2$ manifold: its energy range, the crystal splitting of the $5f^2$ levels, their parentage with free-ion levels, and the energy gaps appearing within the manifold, all of which allow to suggest what are the possible $5f^2$ luminescent levels. We also discuss here the effects of Cl-to-F chemical substitution on the $5f^2$ manifold by comparison with previous measurements and calculations on $Cs_2ZrCl_6:U^{4+}$. In particular, these effects allow to predict that the green-to-blue up-conversion observed in Cs_2ZrCl_6 should not occur in the fluoride host. The results of the high-symmetry, high-field $Cs_2GeF_6:U^{4+}$ model are used to try to understand why radiative cascade transitions with high enough efficiency do not occur for U^{4+} in YF_3 host. The electronic structure of the $5f^1 6d^1$ manifold will be presented and analyzed in a forthcoming paper;¹⁷ the results show that the $5f^2-^1S_0$ level is immersed in the $5f^1 6d(t_{2g})^1$ band which rules out $Cs_2GeF_6:U^{4+}$ as a phosphor material based on cascade emission initiating in the $5f^2-^1S_0$ state.

II. METHOD AND DETAILS OF THE CALCULATIONS

The local structure and electronic transitions of the U^{4+} defects in Cs_2GeF_6 have been studied using the relativistic *ab initio* model potential (AIMP) embedded-cluster method.^{18,19} The method allows to partition the crystal into the $(UF_6)^{2-}$ defect cluster and its environment, the remaining host ions. Within the cluster, valence-electron correlation and relativistic effects, including spin-orbit coupling, are considered. The classical and quantum-mechanical effects of the host ions are incorporated in the cluster Hamiltonian through full ion effective one-electron operators that constitute the AIMP embedding. More detailed descriptions of the method as applied to f element ions in ionic crystals, including justifications for the choice of basis sets, active spaces, reduction of spin-orbit operators, and modification of shifting parameters referred below, can be found in Refs. 10 and 20 where U^{3+} and U^{4+} defects in chloride hosts were studied. Comparisons of the results of the method with available experimental data that serve to support its application to this new system can also be found in Refs. 10 and 20. The details corresponding to its application to the $(UF_6)^{2-}$ defect cluster and to the Cs_2GeF_6 embedding host are given next in this section.

The embedding potentials which represent the Cs_2GeF_6 ions external to the $(UF_6)^{2-}$ cluster in the $Cs_2GeF_6:(UF_6)^{2-}$ calculations presented here were obtained in a previous study of the structure and spectroscopy of Mn^{4+} defects in Cs_2GeF_6 .²¹ They accurately reproduce the quantum-mechanical interactions between the (frozen) Hartree-Fock descriptions of the external crystal ions (e.g., Cs^+ , Ge^{4+} , and F^- in Cs_2GeF_6) and the (multiconfigurational) wave functions associated with the point defect cluster $(UF_6)^{2-}$. They include (i) a long-range Coulomb term, which in ionic crystals is the corresponding Madelung potential, (ii) a short-range Coulomb term, which corrects the latter taking into account that the lattice ions are not point charges but charge densities associated with Hartree Fock wave functions, (iii) an exchange term, which stems from the fact that the generalized antisymmetric product of the cluster and the external ion wave functions fulfil the first-principles requirement of antisymmetry with respect to interchange of electrons between the cluster and lattice group functions, and (iv) a projection term, which guarantees that the defect cluster and external ion wave functions are built using linearly independent sets of orbitals; this term actually prevents variational collapse of the cluster wave functions on the lattice ions. Embedding AIMPs were used for all external ions located within a cube of length $2a_0$ ($a_0=9.021$ Å for Cs_2GeF_6)²² centered on the impurity site. The ions located between this cube and a concentric one of length $4a_0$ were represented as (formal or fractional, if at the borders of the cube) point charges.

Within the $(UF_6)^{2-}$ cluster, relativistic core AIMPs were used to represent the $[Xe, 4f]$ core of U (Ref. 23) and the $[He]$ cores of F.²⁴ The corresponding U valence basis set ($14s10p12d9f$),²³ supplemented with three g -type functions that give maximum radial overlap with the $5f$ atomic orbital, was used and contracted as $[6s5p6d4f1g]$. In the case of F,

the valence basis set used (5s6p1d)[3s4p1d] (Ref. 24) includes one *p*-type diffuse function for anions²⁵ and one *d*-type polarization function.²⁶ Electron correlation and spin-orbit coupling were combined together as follows: In a first, spin-orbit free step, state-average complete active space self-consistent field calculations²⁷ (SA-CASSCF) were done using the relativistic Wood-Boring AIMP (Refs. 28) embedded cluster Hamiltonian omitting the spin-orbit operators [cf. Eq. (1) in Ref. 10]. These calculations account for scalar relativistic effects and nondynamic electron correlation within the 5f² manifold. The active space results from distributing the two open-shell electrons in 13 active molecular orbitals with main character U 5f, 6d, 7s; it will be referred to as CASSCF(5f,6d,7s).¹⁰ Dynamic electron correlation was taken into account using the SA-CASSCF wave functions in subsequent multistate second-order perturbation theory calculations (MS-CASPT2),^{29–32} where 68 valence electrons occupying the cluster molecular orbitals of main character F 2s, 2p, and U 5d, 6s, 6p, and 5f/6d were correlated; these calculations will be referred to as MS-CASPT2(F48,U20). In a second, spin-dependent step, we performed double-group spin-orbit configuration-interaction (CI) calculations using the whole Wood-Boring AIMP Hamiltonian.^{10,28} The shifting operator included in this Hamiltonian, the so-called spin-free-state-shifting (sfss) operator,³³ transports the dynamic electron correlation effects retrieved at the spin-orbit free MS-CASPT2(F48,U20) level onto the smaller configurational space used in the spin-orbit CI calculations, which includes the CAS(5f,6d,7s) plus all single excitations to the virtual molecular orbitals. For these calculations the bases described above were truncated to U [6s5p6d4f], F [3s4p].

The errors associated with the Wood-Boring spin-orbit operator and with the level of valence-electron correlation used can be analyzed by comparing the computed and measured 5f² → 5f² spectra of the free ion, U⁴⁺ in this case. Since these errors are expected to propagate onto the embedded-cluster calculations, this analysis allows to introduce empirical corrections to the Wood-Boring spin-orbit operator and to the spin-free-state-shifting operator to be used in the embedded-cluster calculations. This type of analysis was done on the calculated 5f² → 5f² spectrum of U⁴⁺ free ion and the corresponding empirical corrections were introduced in the calculations of U⁴⁺ defects in Cs₂ZrCl₆.²⁰ It was shown that the one-electron Wood-Boring spin-orbit operator overestimates the spin-orbit splittings by some 10%; it was also shown that the highest 5f² ³P and ¹I terms of U⁴⁺ free ion were calculated some 1000 cm⁻¹ too high compared to experiments.²⁰ In consequence, the spin-orbit operator of U [see details of this operator in Refs. 19 and 20, Eq. (3)],

$$\hat{h}_{\text{SO}}^I(i) = \lambda^I \sum_{n\ell \in \text{valence}} V_{\text{SO},n\ell}^{\text{I,MP}}(r_i) \hat{O}_i^I \hat{L}_i^I \hat{S}_i^I \quad (1)$$

(with *I*=U), was scaled by a factor of λ^U=0.9 in the embedded-cluster calculations. The δ(*i*Γ) parameters of the spin-free-state-shifting operator [see details of this operator in Refs. 19 and 20, Eqs. (1) and (2)],

$$\sum_{iSM_S\Gamma\gamma} \delta(i\Gamma) |\Phi^{\mathcal{P}}(iSM_S\Gamma\gamma)\rangle \langle \Phi^{\mathcal{P}}(iSM_S\Gamma\gamma)|, \quad (2)$$

that are defined as

$$\delta(i\Gamma) = [E^{\mathcal{G}}(i\Gamma) - E^{\mathcal{G}}(1^3T_{1g})] - [E^{\mathcal{P}}(i\Gamma) - E^{\mathcal{P}}(1^3T_{1g})], \quad (3)$$

that is, the difference between the MS-CASPT2 transition energies (first term in square parentheses) and the CASSCF(5f,6d,7s)+singles transition energies from the 1³T_{1g} ground state (second term in square parentheses),^{19,20} were substituted by δ'(*i*Γ)=[δ(*i*Γ)−1000] cm⁻¹ for those *i*Γ terms emparented with the free-ion ³P and ¹I, that is, 4³T_{1g}(³P), and 2¹A_{1g}, 1¹A_{2g}, 3¹E_g, 2¹T_{1g}, 3¹T_{2g}, and 4¹T_{2g}(¹I). In this work, we also scaled the U spin-orbit operator by a factor λ^U=0.9. Analogously, we added −1000 cm⁻¹ correction to the embedded-cluster terms related to the free-ion ³P and ¹I. However, due to the fact that the mixture of free-ion terms is larger in the higher-field fluoride than in the chloride host, we decided to establish the correspondence between free-ion and embedded-cluster terms and to weight the correction, in accord with the results of a projection of the embedded-cluster 5f² wave functions Φ^{(UF₆)²⁻}(*i*SM_SΓγ) on the 5f² free-ion space {Φ^{U⁴⁺}(*j*SM_SLM_L)}, as follows:

$$\begin{aligned} & \Phi_{\text{os}}^{(\text{UF}_6)^{2-}}(iSM_S\Gamma\gamma) \\ &= \sum_{jLM_L} |\Phi_{\text{os}}^{\text{U}^{4+}}(jSM_SLM_L)\rangle \\ & \quad \times \langle \Phi_{\text{os}}^{\text{U}^{4+}}(jSM_SLM_L) | \Phi_{\text{os}}^{(\text{UF}_6)^{2-}}(iSM_S\Gamma\gamma) \rangle \\ & \quad + \text{residue}. \end{aligned} \quad (4)$$

As indicated with the subscript os, the projection and, therefore, the overlaps in Eq. (4) were calculated integrating only the open-shell parts of the SA-CASSCF wave functions Φ^{U⁴⁺}(*j*SM_SLM_L) and Φ^{(UF₆)²⁻}(*i*SM_SΓγ), which have the same number of electrons; for this purpose, the same molecular basis set (described above) was used for the free-ion than for the embedded-cluster wave functions, and the cluster wave functions used were calculated at 2.17 Å U–F internuclear distance. The free-ion ³P, ¹I, or, in general, *j*SL contributions to the *i*Γ embedded-cluster terms were then estimated as

$$w(jSL, i\Gamma) = \sum_{M_L} \langle \Phi_{\text{os}}^{\text{U}^{4+}}(jSM_SLM_L) | \Phi_{\text{os}}^{(\text{UF}_6)^{2-}}(iSM_S\Gamma\gamma) \rangle^2 \quad (5)$$

and were used to weight the −1000 cm⁻¹ empirical corrections associated with ³P and ¹I as

$$\begin{aligned} \delta'(i\Gamma) &= \{\delta(i\Gamma) - [w(^3P, i\Gamma) + w(^1I, i\Gamma)] \\ & \quad \times 1000\} \text{ cm}^{-1}, \end{aligned} \quad (6)$$

where the δ'(*i*Γ) are the new corrected parameters of the spin-free-state-shifting operators of Eq. (2). The values of the w(*j*SL, *i*Γ) components for all embedded-cluster terms are presented in Table I; they show the considerable mixture of free-ion terms in the spin-free 5f² cluster wave functions.

TABLE I. Analysis of spin-orbit free $5f^2$ embedded-cluster wave functions $\Phi^{(\text{UF}_6)^{2-}}(iS\Gamma)$ in terms of $5f^2$ free-ion wave functions $\Phi^{U^{4+}}(jSL)$. The tabulated values correspond to $w(jSL, iS\Gamma)$ in Eq. (5); they have been calculated at 2.17 Å U–F distance. See text for details.

Free-ion jSL terms	Embedded-cluster $iS\Gamma$ terms							
	1^3T_{1g}	2^3T_{1g}	1^3T_{2g}	1^3E_g	2^3T_{2g}	1^3A_{2g}	3^3T_{1g}	4^3T_{1g}
3H	0.81	0.77	0.43	0.91	0.50		0.20	0.07
3F	0.07	0.17	0.48		0.44	0.91	0.59	0.10
3P							0.14	0.78
residue	0.12	0.05	0.09	0.09	0.07	0.09	0.08	0.05
	1^1T_{1g}	1^1A_{1g}	1^1E_g	1^1T_{2g}	2^1T_{2g}	2^1E_g	2^1A_{1g}	2^1T_{1g}
1G	0.79	0.58	0.90	0.87		0.03	0.22	0.15
1D			0.02		0.13	0.84		
1I	0.12	0.31		0.01	0.76	0.03	0.54	0.82
1S							0.19	
residue	0.09	0.11	0.07	0.12	0.11	0.11	0.05	0.04
	3^1T_{2g}	1^1A_{2g}	4^1T_{2g}	3^1E_g	3^1A_{1g}			
1G			0.01		0.13			
1D	0.51		0.29	0.02				
1I	0.44	0.90	0.63	0.86	0.10			
1S					0.72			
residue	0.05	0.10	0.08	0.12	0.05			

The small values of the residues indicate the notably localized nature of the manifold.

We calculated the potential-energy surfaces of all 40 $5f^2$ spin-orbit levels of $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:(\text{UF}_6)^{2-}$ using the methods we have just described. We obtained the U–F equilibrium distances R_e and totally symmetric harmonic vibrational frequencies $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ from the potential-energy surfaces as in Ref. 34. The minimum-to-minimum transition energies T_e which should be very close to zero-phonon transitions were also calculated. All these results are presented in Table II and are discussed in the next section. The analysis of the embedded-cluster spin-orbit wave functions in terms of spin-orbit free wave functions is presented in Table II for $R(\text{U–F}) = 4.10$ a.u. = 2.17 Å. This, together with the results in Table I and the analyses of the U^{4+} free-ion spin-orbit wave functions in terms of the free-ion terms presented in Ref. 20, allows to find out the parentage of crystal levels with free-ion levels.

The calculations were done using the MOLCAS program system³⁵ and a modified version of the COLUMBUS package.³⁶ All AIMP data (for embedding and/or for cores) and valence basis sets can be found in Ref. 37.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The main features of the electronic structure of the $5f^2$ manifold, whose spectroscopic constants appear in Table II, are discussed in this section paying particular attention to the following aspects: An overall description of the $5f^2$ manifold of $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:U^{4+}$ is given in Sec. III A which includes a discussion on what are the possible luminescent levels. The large changes on the $5f^2$ manifold due to chlorine-to-fluorine chemical substitution are discussed in Sec. III B, where previous theoretical and experimental results on $(\text{UX}_6)^{2-}(\text{X}$

=F, Cl) are also used.^{8,9} The green-to-blue up-conversion luminescence, observed in $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:U^{4+}$,^{38,39} is predicted to be quenched in the fluoride host, as described in Sec. III C. And finally, the results of the high-symmetry model $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:U^{4+}$ are used in Sec. III D to help understand the quenching of the second step in photon cascade emission in $\text{YF}_3:U^{4+}$.⁴

A. The electronic structure of the $5f^2$ manifold of $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:U^{4+}$: Luminescent levels

The $5f^2$ manifold is formed by parallel potential-energy surfaces whose U–F bond lengths average to 2.174 ± 0.005 Å and a_{1g} vibrational frequencies to 563 ± 6 cm^{-1} (see Table II). The effects of the large crystal field on the $U^{4+} {}^3H_4$ ground state can be directly seen in Table II; they lead to the ground, $1A_{1g}$, and excited, $1T_{1g}$, $1E_g$, and $1T_{2g}$, crystal components and amount to 4300 cm^{-1} total splitting. They are also responsible for a large mixture of higher U^{4+} energy levels in the remaining crystal components, which results in the loss of the large energy gaps existing in the free ion (4200 cm^{-1} between 3H_4 and 3F_2 and 4900 cm^{-1} between 3H_6 and 1D_2),^{40,41} on the one hand, and the difficulty to associate crystal levels to U^{4+} levels, on the other hand, as shown by the labels that indicate the free-ion term parentage in Table II. In effect, Table I shows the large mixing of free-ion terms in some spin-orbit free states such as 1^3T_{2g} , 2^3T_{2g} , 3^3T_{1g} , 1^1A_{1g} , 2^1A_{1g} , 3^1T_{2g} , and 4^1T_{2g} . The mixing is wider at the spin-orbit level and, as a result, the correspondence between crystal levels and free-ion levels is extremely limited. As a consequence, all states except the highest $7A_{1g}({}^1S_0)$ form a dense set of close lying states below 32 000 cm^{-1} with some small energy gaps of 1000–1700 cm^{-1} (indicated in Table II by single horizontal lines) and only three significant energy

TABLE II. Results of sfss spin-orbit Wood-Boring-AIMP (UF₆)²⁻ embedded-cluster calculations that include Cs₂GeF₆ embedding, 68 valence-electron correlation, and relativistic effects, including spin-orbit coupling. U–F bond distances R_e , in Å, totally symmetric vibrational frequencies $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, in cm⁻¹, minimum-to-minimum energy differences T_e , in cm⁻¹, and analyses of the spin-orbit wave functions of Cs₂GeF₆:(UF₆)²⁻ are listed. Manifold averages (indicated by $\langle 5f^2 \rangle$) and root-mean-square deviations of the equilibrium distances R_e and breathing mode vibrational frequencies $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ are also given.

State	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e^a	Weights of spin-orbit free wave functions larger than 15% ^b						
$\langle 5f^2 \rangle$	2.174±0.005	563±6								
From 3H_4										
1A _{1g}	2.165	564	0	(91.83)	90.4	1 $^3T_{1g}$				
1T _{1g}	2.168	563	1755	(90.14)	62.75	1 $^3T_{1g}$	19.11	1 $^3T_{2g}$		
1E _g	2.170	559	2558	(87.58)	34.11	1 $^3T_{2g}$	27.50	2 $^3T_{1g}$	25.12	1 $^3T_{1g}$
1T _{2g}	2.172	555	4262	(92.05)	69.65	2 $^3T_{1g}$				
From 3F_2 , 3H_5 , 3F_3 , 3F_4 , and 3H_6										
2E _g	2.171	566	6 776	(95.58)	55.63	2 $^3T_{1g}$				
2T _{2g}	2.168	564	6 923	(92.74)	55.25	1 $^3T_{1g}$	15.63	1 3E_g		
2T _{1g}	2.168	556	7 836	(82.48)	37.08	1 $^3T_{1g}$	31.49	1 $^3T_{2g}$	17.49	1 $^1T_{1g}$
3T _{1g}	2.170	571	8 761	(96.21)	63.89	2 $^3T_{1g}$	30.84	1 $^3T_{2g}$		
3T _{2g}	2.177	565	9 475	(84.08)	32.54	2 $^3T_{2g}$	17.47	1 $^3T_{1g}$	16.03	3 $^3T_{1g}$
2A _{1g}	2.164	563	9 744	(63.66)	60.10	2 $^3T_{1g}$	36.19	1 $^1A_{1g}$		
3E _g	2.174	554	10 665	(73.01)	38.56	2 $^3T_{2g}$	24.18	1 1E_g	17.66	1 $^3T_{1g}$
4E _g	2.168	567	12 038	(91.37)	47.39	1 $^3T_{2g}$	40.67	1 $^3T_{1g}$		
4T _{2g}	2.172	562	12 069	(76.18)	27.41	1 $^3T_{2g}$	23.60	1 $^1T_{2g}$	17.52	2 $^3T_{2g}$
4T _{1g}	2.174	560	12 249	(62.46)	38.72	2 $^3T_{2g}$	37.49	1 $^1T_{1g}$	17.41	1 3E_g
1A _{2g}	2.174	561	12 325	(99.38)	76.53	2 $^3T_{2g}$	22.85	1 $^3T_{2g}$		2 $^3T_{1g}$
5T _{2g}	2.172	567	13 336	(92.08)	42.76	1 $^3T_{2g}$	22.11	1 $^3T_{1g}$		
5T _{1g}	2.178	562	13 501	(98.56)	50.29	1 3E_g	29.80	2 $^3T_{2g}$		
5E _g	2.179	559	14 245	(59.52)	45.26	3 $^3T_{1g}$	34.13	1 1E_g		
2A _{2g}	2.175	565	14 811	(95.90)	72.64	1 $^3T_{2g}$	23.26	2 $^3T_{2g}$		
6T _{2g}	2.178	559	15 052	(77.50)	46.56	1 $^3A_{2g}$	21.19	1 $^1T_{2g}$	15.07	1 3E_g
3A _{1g}	2.166	545	15 552	(48.08)	51.18	1 $^1A_{1g}$	37.53	2 $^3T_{1g}$		
6T _{1g}	2.175	556	16 669	(75.05)	22.57	1 $^1T_{1g}$	21.33	2 $^3T_{2g}$	20.77	2 $^3T_{1g}$
7T _{2g}	2.179	552	17 246	(82.63)	30.30	3 $^3T_{1g}$	25.37	1 3E_g		
From 1D_2 , 1G_4 , 3P_0 , 3P_1 , 1I_6 , and 3P_2										
8T _{2g}	2.173	572	18 660	(44.24)	48.06	2 $^1T_{2g}$				
6E _g	2.174	568	18 988	(77.98)	34.87	3 $^3T_{1g}$	34.53	2 $^3T_{2g}$	20.30	1 1E_g
4A _{1g}	2.175	567	19 052	(61.48)	53.74	3 $^3T_{1g}$	34.73	2 $^1A_{1g}$		
7T _{1g}	2.176	571	19 204	(70.38)	59.80	3 $^3T_{1g}$	22.06	2 $^1T_{1g}$		
9T _{2g}	2.172	560	20 748	(56.98)	37.92	1 $^1T_{2g}$	29.64	1 $^3A_{2g}$		
7E _g	2.177	562	21 057	(37.73)	59.49	2 1E_g	21.26	4 $^3T_{1g}$		
5A _{1g}	2.183	565	22 399	(89.31)	85.88	4 $^3T_{1g}$				
8T _{1g}	2.175	566	23 718	(41.53)	59.44	2 $^1T_{1g}$	22.86	4 $^3T_{1g}$		
6A _{1g}	2.175	567	23 905	(39.62)	59.50	2 $^1A_{1g}$	38.30	3 $^3T_{1g}$		
10T _{2g}	2.172	568	24 252	(13.70)	85.53	3 $^1T_{2g}$				
3A _{2g}	2.174	561	24 729	(4.54)	95.40	1 $^1A_{2g}$				
9T _{1g}	2.182	566	24 903	(84.00)	76.36	4 $^3T_{1g}$	15.42	2 $^1T_{1g}$		
11T _{2g}	2.178	569	27 381	(80.77)	79.21	4 $^3T_{1g}$				
8E _g	2.179	566	27 745	(61.15)	59.66	4 $^3T_{1g}$	23.43	2 1E_g		
12T _{2g}	2.185	563	31 025	(9.85)	89.31	4 $^1T_{2g}$				
9E _g	2.191	561	32 312	(15.79)	82.13	3 1E_g				
From 1S_0										
7A _{1g}	2.177	569	46 168	(6.54)	93.34	3 $^1A_{1g}$	6.44	4 $^3T_{1g}$		

^aEnergy gaps between spin-orbit states are indicated by a single (1000–1600 cm⁻¹) or a double (>2500 cm⁻¹) horizontal line.

^bWeights are given in % and correspond to calculations at $R(\text{U–F})=2.17$ Å. Total spin-triplet character is given in parentheses.

gaps (indicated in Table II by double horizontal lines), $1T_{2g}$ and $2E_g$, and $9T_{1g}$ and $11T_{2g}$ states are separated by some 2500 cm^{-1} ($=4.4\bar{\nu}_{a_{1g}}$) and $8E_g$ and $12T_{2g}$ by some 3300 cm^{-1} ($=5.9\bar{\nu}_{a_{1g}}$). A detailed experimental study of the vibronic spectra of U^{4+} in Cs_2ZrBr_6 by Flint and Tanner^{42,43} showed that multiphonon relaxation dominates the radiative process when the energy gap below the electronic level is less than four quanta of the highest-frequency phonon coupled to the lattice, i.e., 800 cm^{-1} for $(UBr_6)^{2-}$; they observed luminescence from those levels located above energy gaps of four to seven quanta. The application of this empirical rule to our results in $Cs_2GeF_6:U^{4+}$ sets the limit of smallest energy gap, that favors radiative emission, to $4\bar{\nu}_{a_{1g}}=2250\text{ cm}^{-1}$, which suggests that $12T_{2g}$, $11T_{2g}$, and $2E_g$ might be luminescent levels in this material. In addition, the results of the analyses of the spin-orbit wave functions presented in Table II show that there is a notable change on the spin-triplet character of $12T_{2g}$ (9.85) and $8E_g$ (61.15), which supports further the metastability of $12T_{2g}$ based on spin selection rules.

B. Comparison of the $5f^2$ manifolds of $Cs_2ZrCl_6:U^{4+}$ and $Cs_2GeF_6:U^{4+}$

The changes originated by the chlorine-to-fluorine chemical substitution are considerable, as it is clear from the comparison of the $5f^2$ manifolds of U^{4+} defects in isomorphous Cs_2ZrCl_6 and Cs_2GeF_6 hosts, calculated using the same methods of quantum chemistry (cf. Table II and Ref. 11, Table IV, and Fig. 1). Their local structure is very different: The bond length difference is very large, 0.43 Å ($R_e=2.605\pm0.003\text{ Å}$ for the chloride and $R_e=2.174\pm0.005\text{ Å}$ for the fluoride), and the totally symmetric vibrational frequency of the fluoride is much higher, due to the ligands smaller mass ($\bar{\nu}_{a_{1g}}=320\pm2\text{ cm}^{-1}$ for the chloride and $\bar{\nu}_{a_{1g}}=563\pm6\text{ cm}^{-1}$ for the fluoride). The effects of the chemical environment on the $U^{4+} 5f^2$ levels are also much larger in the Cs_2GeF_6 host. The total splitting of the 3H_4 free-ion level is 76% larger in the fluoride (the energy difference between $1A_{1g}$ and $1T_{2g}$ is 2428 cm^{-1} in the chloride and 4262 cm^{-1} in the fluoride) and analogous effects on the higher free-ion levels make the energy range of the $5f^2$ manifold some 6000 cm^{-1} larger in the Cs_2GeF_6 host, which can be illustrated by the following energy differences: $T_e(9E_g;Cs_2GeF_6)-T_e(9E_g;Cs_2ZrCl_6)=6000\text{ cm}^{-1}$ and $T_e[7A_{1g}(^1S_0);Cs_2GeF_6]-T_e[7A_{1g}(^1S_0);Cs_2ZrCl_6]=6300\text{ cm}^{-1}$. All levels shift to higher energies in Cs_2GeF_6 , but the shift is not uniform, so that noticeable changes of order are observed going from Cs_2ZrCl_6 to Cs_2GeF_6 . All these results agree with available experimental studies that compare hexafluoro and hexachloro complexes of tetravalent uranium in solid salts and in solution,^{8,9} as we comment next.

Experimental data on octahedral hexafluoro complexes of tetravalent uranium are very scarce. This is probably related to the fact that coordination 6 is very uncommon for fluoride complexes of tetravalent actinides, as pointed out by Ryan *et al.*,⁸ who reported the first preparation of the octahedral hexafluoro complexes $(AnF_6)^{2-}$ ($An=U,Np,Pu$) and measured their absorption spectra both in solid salts $[(C_2H_5)_4N]_2AnF_6$ and in solutions. From the comparison of

their observations in the hexafluoro complexes with previous results on octahedral hexachloro and hexabromo complexes, the authors concluded that the absorption spectra are very sensitive to the actinide chemical environment and that the differences are more marked going from F to Cl than from Cl to Br ligands. They found large shifts of the transitions to higher energies in the fluorides compared to the chlorides, which are not uniform for all levels, and result in severe change of order of transitions. They also pointed out large mixings of vibronic groups due to larger vibrational frequencies in the fluorides. As a result, few transitions in the room-temperature spectra of the $(AnF_6)^{2-}$ could be unambiguously matched to corresponding transitions in the $(AnCl_6)^{2-}$,⁸ and a detailed analysis of the $5f^2\rightarrow5f^2$ transitions was not possible.⁸

A comparative study of the low-temperature absorption spectra of $[(C_2H_5)_4N]_2UX_6$ ($X=F,Cl,Br,I$) and of Cs_2UCl_6 was reported by Wagner *et al.*⁹ a few years later. The authors concluded that the spectrum of the $[(C_2H_5)_4N]_2UF_6$ shows almost no similarity to the other $(UX_6)^{2-}$ and that the peaks are strongly shifted to higher energies. Nevertheless, for the assignments of the levels below $12\,000\text{ cm}^{-1}$ they assumed that the order of levels in the hexafluoride was the same as in the other hexahalides, whereas the assignments of levels above that threshold were determined by the proximity of the crystal-field-fitted and observed levels. Given that the measured peaks are predominately vibronic, because the $f\rightarrow f$ transitions are electric dipole forbidden in centrosymmetric sites, the missing electronic origins were deduced by assuming they are at the center of the space between two peaks resulting from the coupling of an odd vibrational mode with the ground and the excited electronic states, respectively (namely, peak 1=zero-phonon- ν_{odd} and peak 2=zero-phonon+ ν_{odd}); following this procedure, the odd vibrational mode was deduced as approximately equal to one-half the separation between peaks. With this procedure, sixteen zero-phonon lines were deduced up to $18\,051\text{ cm}^{-1}$ from the observed vibronic lines and they were used in the crystal-field fitting. The values of the odd vibrational frequencies deduced are very high (from Ref. 9, Table II: 362, 457, 596, and 661 cm^{-1}), as expected for a hexafluoride or for the combination of normal modes. The main features of their spectra and ours coincide: The peaks shift to higher energies and the $5f^2$ energy range increases going from Cl to F coordination. The results of their fitting for $[(C_2H_5)_4N]_2UF_6$ has been included in Fig. 1 where the energy levels and the overall energy range of the manifold can be compared with our results in Cs_2GeF_6 .

Finally, we would like to comment on the possible errors our minimum-to-minimum energy values T_e listed in Table II might have. We estimate them with the root-mean-square deviations of the calculated versus experimental data available given in Ref. 11 for $Cs_2ZrCl_6:U^{4+}$, which seem reasonable because the methods used for the calculations are basically the same. Consequently, we might expect increasing errors with energy in the order of¹¹ $2E_g\rightarrow7T_{2g}$: $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ and $8T_{2g}\rightarrow9E_g$: $1500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$. In all cases, the errors are overestimations.

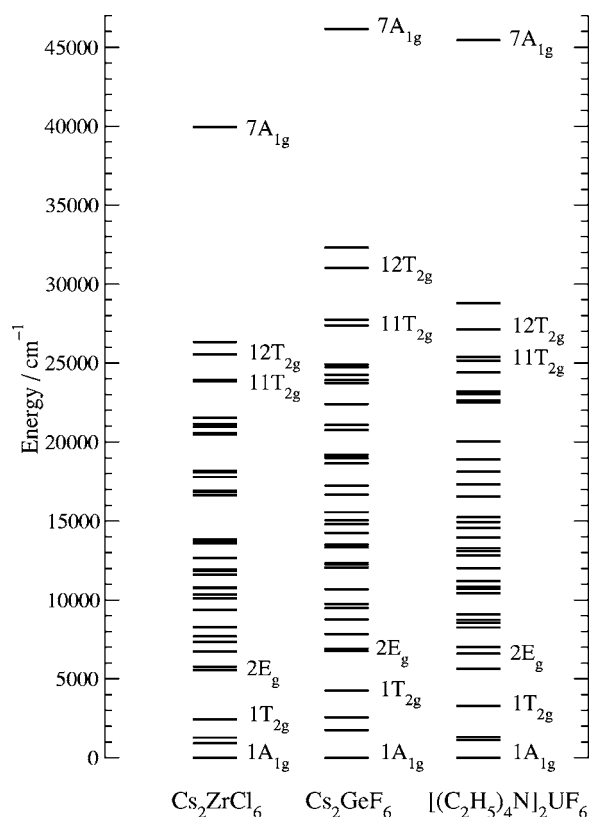


FIG. 1. $5f^2 \rightarrow 5f^2$ transition energies for Cs₂ZrCl₆:U⁴⁺ (Ref. 11), Cs₂GeF₆:U⁴⁺ (this work), and [(C₂H₅)₄N]₂UF₆ (Ref. 9).

C. Quenching of green-to-blue up-conversion luminescence in Cs₂GeF₆

Green-to-blue up-conversion luminescence was observed experimentally in U⁴⁺-doped Cs₂ZrCl₆ by Xu *et al.*³⁸ and by Tanner *et al.*³⁹ Different interpretations were given that ascribed the up-converted luminescence to either the U⁴⁺ defects³⁸ or to unavoidable UO₂²⁺ impurities in the Cs₂GeF₆:U⁴⁺ crystals.³⁹ The observations and the two apparently conflicting interpretations were conciliated by an up-conversion mechanism proposed, on the basis of quantum-chemical calculations, which pointed out the important role of the lowest-lying levels of the $5f^1 6d^1$ manifold in the up-conversion.¹¹ According to the calculations, the excitation produced by a first green photon (19 436 cm⁻¹) would be followed by nonradiative relaxation to lower energy levels, namely, $8T_{1g}$ and $8T_{2g}$, which could be the origins of an efficient, dipole-allowed second absorption of a green photon leading to $8T_{1g}/8T_{2g} \rightarrow 5f^1 6d^1$ transitions that could be followed by either nonradiative relaxation to high $5f^2$ levels of the U⁴⁺ impurity, emitting in the blue, and/or by energy transfer from the lowest $5f^1 6d^1$ state to levels of the UO₂²⁺, which, after nonradiative decay, would emit also in the blue.¹¹ Very important in this mechanism is the fact that both $8T_{2g}$ and $8T_{1g}$ are separated from the next lower-lying levels by large energy gaps of 2800 and 2300 cm⁻¹, respectively, larger than $8\bar{\nu}_{a_{1g}}$ and $7\bar{\nu}_{a_{1g}}$ ($\bar{\nu}_{a_{1g}} = 320$ cm⁻¹ in Cs₂ZrCl₆:U⁴⁺), which makes them stable enough so as to be the origins for the second green-photon absorption.

None of the important steps of the preceding mechanism that follow the first green-photon absorption should occur in

the Cs₂GeF₆:U⁴⁺ crystal, with or without UO₂²⁺ impurities present. This is due to the lack of stable energy levels that could stop the nonradiative decay and, at the same time, be the origins for efficient $5f^2 \rightarrow 5f^1 6d^1$ second green-photon absorption. In effect, given the shift of levels to higher energies, commented above, and assuming that our T_e values could be calculated some 1500 cm⁻¹ too high in the 19 436 cm⁻¹ energy region, the green absorption could excite $5f^2$ vibronic levels around the $7T_{1g}$ and $9T_{2g}$ origins, far below the first stable high energy level $11T_{2g}$ (Table II). In any case, after the first excitation and as a consequence of the lack of large energy gaps, nonradiative decay should dominate^{42,43} and should occur down to the $2E_g$ state. From this low energy level, a second green-photon absorption could only lead to low intensity, dipole-forbidden $5f^2 \rightarrow 5f^2$ excitation to $9T_{1g}$ or lower levels, which would decay again, nonradiatively, to $2E_g$ (Table II). Consequently, the pumping of states in the blue of U⁴⁺ or UO₂²⁺ through nonradiative decay or energy transfer from the lowest $5f^1 6d^1$, respectively, is not possible in the hexafluoride and up-converted blue emission should not be observed.

D. Cs₂GeF₆:U⁴⁺: A high-symmetry model to interpret photon cascade emission in YF₃:U⁴⁺

Now we can use the results of the electronic structure of Cs₂GeF₆:U⁴⁺ to try to understand the low efficiency in the second step of photon cascade emission in the low-symmetry YF₃:U⁴⁺ crystal.

Isoelectronic $4f^2$ Pr³⁺-doped fluorides have been extensively investigated in a search for new luminescent materials, useful for luminescence lamps, capable of emitting more than one photon in the visible spectral range after excitation by high-energetic Xe noble-gas discharge. This process, called photon cascade emission, quantum cascade emission, or quantum cutting, has been described in a recent overview about Pr³⁺-doped fluorides,⁴⁴ as resulting from a two-step $4f^2 \rightarrow 4f^2$ emission where $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$ is followed by $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ emission after high-energetic excitation to the $4f^1 5d^1$ band, whose lowest energy level is above 1S_0 . Given that the first step ($^1S_0 \rightarrow ^1I_6$) in photon cascade emission in Pr³⁺-doped fluorides occurs in the ultraviolet spectral range, U⁴⁺-doped YF₃ has been investigated as more interesting phosphor, since this emission occurs in the visible.⁴ However, it has been found that the second step in cascade emission, $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$, seems to be quenched, which makes the overall efficiency of quantum cutting in U⁴⁺-doped YF₃ very low.⁴ The authors have pointed out that either multiphonon relaxation or cross relaxation could be the possible loss mechanisms, but none of these have been investigated.⁴ According to the present calculations, in Cs₂GeF₆:U⁴⁺, $7A_{1g}$ is clearly related to U⁴⁺ 1S_0 and appears to be immersed in the $5f^1 6d(t_{2g})^1$ band.¹⁷ Therefore, $7A_{1g}$ cannot be a luminescent level and cascade emission, originating in it, should not be observed in this crystal.

Yet, given that the $5f^2$ manifold should be less sensitive to the fluoride host change than the $5f^1 6d^1$ manifold, the results in this high-symmetry model system should be useful to try to interpret the reasons behind the quenching of the

second step in the cascade emission observed in the YF_3 host, as we do next. As discussed in Sec. III A, the energy gaps found in Cs_2GeF_6 are, in general, very small, which favors multiphonon relaxation. In the high-energy part of the manifold, only the levels $12T_{2g}(^1I_6)$ and $11T_{2g}(^3P_2)$ are predicted to be luminescent levels. (Note that the main free-ion level is indicated in parentheses, even if this is an approximation; see Tables I and II for the corresponding associations). Below $11T_{2g}(^3P_2)$ no other metastable state is found down to $2E_g$; in particular, the crystal level which is most closely related to 3P_0 , $5A_{1g}(^3P_0)$, which should be the origin for the second-step photon cascade emission, appears to be only 1400 cm^{-1} ($=2.5\bar{\nu}_{a_{1g}}$) above the next, lower state. According to the four-quanta empirical law of Flint and Tanner^{42,43} referred above, this small energy gap makes it very likely that nonradiative decay takes place, which leads to the quenching of the second step in photon cascade emission. The same conclusions should hold if the structural differences between Cs_2GeF_6 and YF_3 are taken into account qualitatively. The higher coordination of U^{4+} in YF_3 (9) should result in an energetically shorter $5f^2$ manifold due to smaller crystal-field splitting and correspondingly smaller mixings of the energy levels; on the opposite direction, the lower site symmetry of U^{4+} in YF_3 should cause splittings and mixings of the crystal levels which are degenerate in an octahedral site. As a result, a not too different structure of energy gaps in the $5f^2$ manifold should be expected in the ninefold, low-symmetry fluoride coordination in $\text{YF}_3:\text{U}^{4+}$. In particular, too small energy gaps below $5A_{1g}(^3P_0)$ or nearby levels should be expected in the $\text{YF}_3:\text{U}^{4+}$ crystal that quench the second step of photon cascade emission.

IV. CONCLUSIONS

We present here the results of AIMP embedded-cluster calculations on $(\text{UF}_6)^{2-}$ that include Cs_2GeF_6 embedding, 68 valence-electron correlation, and relativistic effects, including spin-orbit coupling. The U–F bond length, totally symmetric vibrational frequency, and energy of the $5f^2$ levels have been calculated and show large effects of the fluoride host on the U^{4+} free-ion levels and wave functions. Only a few large energy gaps between $5f^2$ states are found and, therefore, only three states are expected to be luminescent levels below the $5f^1 6d^1$ band. The effects of Cl-to-F chemical substitution are discussed by comparison with isostructural $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{U}^{4+}$; they are found to be very large, the energy range of the $5f^2$ manifold increases by 6000 cm^{-1} and all levels shift to higher energies, but the shift is not uniform and noticeable changes of order are observed going from $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{U}^{4+}$ to $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$. The comparison allows to predict that the green-to-blue up-conversion luminescence, which has been experimentally detected and theoretically discussed on $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{U}^{4+}$, should be quenched in the fluoride host. $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ is ruled out as a phosphor material based on cascade emission initiating in the $7A_{1g}(^1S_0)$ level; however, the results of the electronic structure of this highly symmetric crystal are used as a model system to try to understand why the second step in photon cascade emission is not efficient in the low-symmetry $\text{YF}_3:\text{U}^{4+}$ crystal.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported in part by Ministerio de Educación y Ciencia, Spain under Contract No. BQU2002-01316. One of the authors (B.O.) acknowledges an FPI fellowship from Ministerio de Ciencia y Tecnología, Spain.

- ¹S. V. Godbole, A. G. Page, Sangeeta, S. C. Sabharwal, J. Y. Gesland, and M. D. Sastry, *J. Lumin.* **93**, 213 (2001).
- ²Sangeeta, S. C. Sabharwal and J. Y. Gesland, *J. Lumin.* **93**, 167 (2001).
- ³N. Yu. Kirikova, M. Kirm, J. C. Krupa, V. N. Makhov, G. Zimmerer, and J. Y. Gesland, *J. Lumin.* **97**, 174 (2002).
- ⁴M. Kirm, J. C. Krupa, V. N. Makhov, E. Neodin, G. Zimmerer, and J. Y. Gesland, *J. Lumin.* **104**, 85 (2003).
- ⁵B. R. Judd, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 242 (1977).
- ⁶C. A. Morrison, *J. Chem. Phys.* **72**, 1001 (1980).
- ⁷M. Bettinelli and R. Moncorgé, *J. Lumin.* **92**, 287 (2001).
- ⁸J. L. Ryan, J. M. Cleveland, and G. H. Bryan, *Inorg. Chem.* **13**, 214 (1974).
- ⁹W. Wagner, N. Edelstein, B. Whittaker, and D. Brown, *Inorg. Chem.* **16**, 1021 (1977).
- ¹⁰L. Seijo and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **118**, 5335 (2003).
- ¹¹Z. Barandiarán and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **118**, 7439 (2003).
- ¹²R.-L. Chien, J. M. Berg, D. S. McClure, P. Rabinowitz, and B. N. Perry, *J. Chem. Phys.* **84**, 4168 (1986).
- ¹³M. Wermuth and H. U. Güdel, *J. Lumin.* **87**, 1014 (2000).
- ¹⁴C. Campochiaro, D. S. McClure, and H. H. Patterson, *Inorg. Chem.* **31**, 2809 (1992).
- ¹⁵L. H. Ahrens, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2**, 155 (1952).
- ¹⁶R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **25**, 925 (1969).
- ¹⁷B. Ordejón, L. Seijo, Z. Barandiarán, and M. Karbowiak (unpublished).
- ¹⁸Z. Barandiarán and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **89**, 5739 (1988).
- ¹⁹L. Seijo and Z. Barandiarán, in *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*, edited by J. Leszczynski (World Scientific, Singapore, 1999), Vol. 4, p. 55.
- ²⁰Z. Barandiarán and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **119**, 3785 (2003).
- ²¹L. Seijo, Z. Barandiarán, and D. S. McClure, *Int. J. Quantum Chem.* **80**, 623 (2000).
- ²²R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures* (Wiley, New York, 1968).
- ²³L. Seijo, Z. Barandiarán, and B. Ordejón, *Mol. Phys.* **101**, 73 (2003).
- ²⁴Z. Barandiarán and L. Seijo, *Can. J. Chem.* **70**, 409 (1992).
- ²⁵T. H. Dunning and P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, edited by H. F. Schaefer III (Plenum, New York, 1977).
- ²⁶J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, and H. Tatewaki, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, edited by S. Huzinaga (Elsevier, Amsterdam, 1984).
- ²⁷B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **48**, 157 (1980); P. E. M. Siegbahn, A. Heiberg, J. Almlöf, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **74**, 2384 (1981); P. Siegbahn, A. Heiberg, B. Roos, and B. Levy, *Phys. Scr.* **21**, 323 (1980).
- ²⁸L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **102**, 8078 (1995).
- ²⁹K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **94**, 5483 (1990).
- ³⁰K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96**, 1218 (1992).
- ³¹J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos and L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 299 (1998).
- ³²A. Zaitsevskii and J. P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* **223**, 597 (1995).
- ³³R. Llusar, M. Casarrubios, Z. Barandiarán, and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **105**, 5321 (1996).
- ³⁴L. Seijo and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **118**, 1921 (2003).
- ³⁵G. Karlström, R. Lindh, P. A. Malmqvist *et al.*, *Comput. Mater. Sci.* **28**, 22 (2003).
- ³⁶R. M. Pitzer, COLUMBUS suite of programs (ARGOS, CNVRT, SCFPO, LSTRN, CGDBG, and CIDBG); see A. H. H. Chang and R. M. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 2500 (1989), and references therein for a description. CNVRT and LSTRN have been adapted to handle AIMP integrals by L. Seijo. CIDBG has been modified for spin-free-state-shifted spin-orbit CI calculations by M. Casarrubios.
- ³⁷Detailed core and embedding AIMP data libraries in electronic format are available from the authors upon request or directly at the address <http://www.uam.es/quimica/aimp/Data/-AIMPLibs.html>. See also Ref. 35.

- ³⁸W. Xu, S. Dai, L. M. Toth, and J. R. Peterson, Chem. Phys. **193**, 339 (1995).
- ³⁹P. A. Tanner, J. Dexpert-Ghys, Z. W. Pei, and J. Lin, Chem. Phys. **215**, 125 (1997).
- ⁴⁰C. H. H. Van Deurzen, K. Rajnak, and J. G. Conway, J. Opt. Soc. Am. B **1**, 45 (1984).
- ⁴¹J.-F. Wyart, A. Raassen, P. Uylings, and Y. Joshi, Phys. Scr., T **47**, 59 (1993).
- ⁴²C. D. Flint and P. A. Tanner, Mol. Phys. **53**, 429 (1984).
- ⁴³C. D. Flint and P. A. Tanner, Mol. Phys. **53**, 437 (1984).
- ⁴⁴S. Kück, I. Sokólska, M. Henke, M. Döring, and T. Scheffler, J. Lumin. **102**, 176 (2003).

The $5f^2 \rightarrow 5f^1 6d^1$ absorption spectrum of $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ crystals: A quantum chemical and experimental study

Belén Ordejón

Departamento de Química, C-XIV, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

Mirosław Karbowiak

Faculty of Chemistry, University of Wrocław, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383, Wrocław, Poland

Luis Seijo and Zoila Barandiarán^{a)}

Departamento de Química, C-XIV, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain and Instituto Universitario de Ciencia de Materiales Nicolás Cabrera, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

(Received 9 June 2006; accepted 19 July 2006; published online 21 August 2006)

Single crystals of U^{4+} -doped Cs_2GeF_6 with 1% U^{4+} concentration have been obtained by the modified Bridgman-Stockbarger method in spite of the large difference in ionic radii between Ge^{4+} and U^{4+} in octahedral coordination. Their UV absorption spectrum has been recorded at 7 K, between 190 and 350 nm; it consists of a first broad and intense band peaking at about $38\,000\text{ cm}^{-1}$ followed by a number of broad bands of lower intensity from $39\,000$ to $45\,000\text{ cm}^{-1}$. None of the bands observed shows appreciable fine vibronic structure, so that the energies of experimental electronic origins cannot be deduced and the assignment of the experimental spectrum using empirical methods based on crystal field theory cannot be attempted. Alternatively, the profile of the absorption spectrum has been obtained theoretically using the U–F bond lengths and totally symmetric vibrational frequencies of the ground $5f^2-1A_{1g}$ and $5f^1 6d(t_{2g})^1-iT_{1u}$ excited states, their energy differences, and their corresponding electric dipole transition moments calculated using the relativistic *ab initio* model potential embedded cluster method. The calculations suggest that the observed bands are associated with the lowest five $5f^2-1A_{1g} \rightarrow 5f^1 6d(t_{2g})^1-iT_{1u}$ ($i=1-5$) dipole allowed electronic origins and their vibrational progressions. In particular, the first broad and intense band peaking at about $38\,000\text{ cm}^{-1}$ can be safely assigned to the 0-0 and 0-1 members of the a_{1g} progression of the $5f^2-1A_{1g} \rightarrow 5f^1 6d(t_{2g})^1-1T_{1u}$ electronic origin. The electronic structure of all the states with main configurational character $5f^1 6d(t_{2g})^1$ has been calculated as well. The results show that the lowest crystal level of this manifold is $5f^1 6d(t_{2g})^1-1E_u$ and lies about 6200 cm^{-1} above the $5f^2$ level closest in energy, which amounts to some 11 vibrational quanta. This large energy gap could result in low nonradiative decay and efficient UV emission, which suggest the interest of investigating further this new material as a potential UV solid state laser. © 2006 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2336427]

I. INTRODUCTION

Wide band gap insulators, in particular, fluoride hosts, are a common choice for doping lanthanide and actinide ions as activators because their large transparency window allows for the study of high energy electronic states in the UV or VUV, such as the $4f^n-15d^1$ or $5f^n-16d^1$ levels. Many interesting optical properties of the activated crystals depend on these levels and on their relative energies with respect to the $4f^n$ or $5f^n$ manifolds. Recently, the potentiality of U^{4+} defects in fluoride hosts as either phosphors based on quantum cutting in the visible range or as tunable UV solid state lasers has been pointed out and investigated.¹⁻⁵ The host crystals used in these works (YLiF_4 and YF_3) accommodate the U^{4+} ions in low symmetry Y^{3+} sites, creating charged defects in high coordination (8 and 9, respectively).¹⁻⁵ The need for

charge compensation results in the occurrence of several local defects whose structure and distribution across the crystal are difficult to determine and whose spectroscopic properties sum up leading to complex spectra. In this context, the interest of studying U^{4+} neutral defects in highly symmetric (in particular, centrosymmetric) fluoride hosts was pointed out as an alternative to the complications associated with multi-sites in low symmetry,⁶ and a theoretical study of the $5f^2$ manifold of U^{4+} defects in cubic Cs_2GeF_6 crystals was done⁶ using the relativistic *ab initio* model potential (AIMP) embedded cluster method.^{7,8} In the Cs_2GeF_6 crystal, U^{4+} ions substitute for Ge^{4+} host ions creating neutral, octahedral $(\text{UF}_6)^{2-}$ defects. The U–F bond lengths of all $5f^2$ states were calculated and found to be quite constant, so that the average bond length over the whole manifold and the standard deviation of the individual values relative to the average were found to be $2.174 \pm 0.005\text{ Å}$.⁶ When compared with the Ge–F bond length in the perfect host [1.80 Å (Ref. 9)] this result showed a large outward distortion by some 0.37 Å caused by

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: zoila.barandiaran@uam.es

the much larger U^{4+} impurity [the estimated ionic radius of U^{4+} is larger than that of Ge^{4+} in sixfold coordination by some 0.44 Å (Refs. 10 and 11)]. Whether such a large local distortion could result in difficulties in the growth of $Cs_2GeF_6:U^{4+}$ single crystals was not addressed in Ref. 6, leaving this question open to experimental confirmation. Together with their local structure, the energies of the $5f^2$ levels were obtained and analyzed, which allowed to suggest which are the possible $5f^2$ luminescent levels. In particular, $Cs_2GeF_6:U^{4+}$ was ruled out as a phosphor material based on cascade emission initiating in the $5f^2$ crystal level emparented with the $U^{4+} {}^1S_0$ state.⁶ This conclusion shifted the interest towards a detailed study of the electronic structure of the $5f^16d^1$ manifold, whose lowest levels could be responsible for intense UV absorption and laser emission. Taking all this into account, we decided to conduct an experimental and theoretical work in order to investigate (i) whether U^{4+} -doped Cs_2GeF_6 single crystals can be grown in spite of the large difference in ionic sizes and (ii) whether intense UV absorption could be experimentally detected and theoretically interpreted and assigned, which would encourage further research of this new material as a potential UV solid state laser.

As we show in this work, U^{4+} -doped Cs_2GeF_6 single crystals with 1% U^{4+} concentration were obtained by the Bridgman-Stockbarger method, in spite of the large local distortion due to U^{4+} . Their absorption spectrum was measured at 7 K, between 190 and 350 nm. It consists of a first broad and intense band peaking at about 38 000 cm^{-1} followed by a number of broad bands of much lower intensity from 39 000 to 45 000 cm^{-1} . None of the bands observed shows appreciable fine vibronic structure, so that the energies of experimental electronic origins cannot be deduced and the assignment of the experimental spectrum using empirical methods based on crystal field theory cannot be attempted. Alternatively, the relativistic AIMP embedded cluster method has been used in this work to calculate the electronic structure of the $5f^16d(t_{2g})^1$ manifold, which leads to the energies of the $5f^2 \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1$ electronic origins, the oscillator strengths of the electric dipole allowed $5f^2 - 1A_{1g} \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1 - iT_{1u}$ ($i=1, 11$) transitions, and the band profile of the absorption spectrum, which, in comparison with the experimental absorption band profile, has enabled the assignment of the observed UV absorption spectrum as due to intense $5f^2 \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1$ electric dipole allowed transitions, this pointing out the $Cs_2GeF_6:U^{4+}$ crystals as candidates of UV solid state laser materials. The agreement between the theoretical and experimental absorption spectra encourages the use of the AIMP embedded cluster method as a predictive tool that can be applied to materials that have not been synthesized to explore the potential interest of their electronic structure and experimental study. The results presented in this work also suggest that doping lanthanide or actinide impurities in highly symmetric fluorides (such as Cs_2GeF_6 , cubic fluoroelpasolites, etc.) should be considered even when the difference in ionic radii of the impurity and the substituted ion is large.

II. EXPERIMENTAL METHODS

The starting materials for the synthesis of $Cs_2GeF_6:U^{4+}$ crystals were Cs_2CO_3 , $GeCl_4$, and UF_4 . 15.0 g of Cs_2CO_3 was dissolved in small amount of water in a 100 ml Teflon beaker over the hot plate and concentrated HCl was added dropwise until the evolution of carbon dioxide ceased. Then 5 g of $GeCl_4$ was added and the solution volume was adjusted with water to 25 ml. Afterwards, 25 ml of HF (40%) was added to the above solution leading to immediate precipitation of the product Cs_2GeF_6 as a dense crystalline powder, which was isolated by filtration. The obtained powder was checked for phase purity by x-ray powder diffractometry. UF_4 was precipitated in anhydrous methanol by dropping an excess of NH_4F solution to that of uranium tetrachloride. The Cs_2GeF_6 and UF_4 powders were dried by heating under high dynamic vacuum and the former compound was additionally purified prior to the crystal growth by passing through the Bridgman furnace.

The well grounded mixture of Cs_2GeF_6 and UF_4 in 100:1 molar ratio was put in a glassy carbon crucible, which was next placed in a quartz ampoule, sealed under reduced pressure (0.5 atm) of argon, and passed through the vertical Bridgman furnace. The temperature of the melting zone was set at 820 °C and the crucible was lowered at a rate of 2 mm/h. The sample for absorption spectrum measurements was cleaved from the as grown boule crystal and was of good optical quality.

Absorption spectra have been recorded on Cary 500 Scan UV-Vis-NIR spectrophotometer in 190–350 nm range. For low temperature measurements the crystal was mounted in a helium Oxford Instruments optical cryostat and cooled to 7 K.

III. THEORETICAL METHODS

In what follows, the details of the calculations of the potential energy surfaces of the $5f^16d^1$ excited states of the $(UF_6)^{2-}$ defect cluster embedded in the Cs_2GeF_6 crystal are given. They have been done using the relativistic AIMP embedded cluster method.^{7,8} According to this method, the following group wave functions are calculated in the $Cs_2GeF_6:U^{4+}$ crystal: $\Phi^{(UF_6)^{2-}}(i\Gamma)$, which are the defect cluster wave functions, belonging to irrep Γ of the octahedral double group, and Φ^S ($S=Cs^+, Ge^{4+}, F^-$), which are wave functions of the lattice ions external to the cluster. They are calculated at very different levels of methodology, in agreement with the assumption that the optical properties of interest are primarily determined by the $(UF_6)^{2-}$ electronic structure under the influence of the crystalline environment. Whereas the $\Phi^{(UF_6)^{2-}}(i\Gamma)$ cluster wave functions and energies are calculated using a relativistic embedded cluster Hamiltonian at the highest methodological level possible, using multireference multiconfigurational methods of quantum chemistry (see below), the external ion wave functions Φ^S are calculated at the simplest Hartree-Fock (HF) level, in a preparatory, iterative self-consistent embedded ions (SCEI) calculation in $Cs_2GeF_6:S$, with only one purpose: to provide the embedding potentials acting on the defect cluster $(UF_6)^{2-}$. In each cycle of the SCEI calculation, the Φ^S HF

embedded ion wave functions are used to produce one-electron, nonparametric embedding potentials according to the AIMP recipes;⁷ the procedure ends when the Φ^S wave functions and the embedding AIMP they produce are self-consistent. Then, these embedding potentials become part of the Hamiltonian used to calculate the $\Phi^{(\text{UF}_6)^{2-}}(i\Gamma)$ embedded cluster wave functions and energies. The embedding AIMP consist of long-range Coulomb operators (point charge or Madelung potential) and short-range Coulomb, exchange, and projection operators which represent the physical interactions between the cluster wave functions and the frozen HF external Φ^S , including antisymmetry between the $\Phi^{(\text{UF}_6)^{2-}}(i\Gamma)$ and Φ^S electronic group functions.^{7,8} Once the AIMP embedding is obtained and added to the cluster Hamiltonian, the calculations formally proceed as in isolated molecules, using standard molecular quantum chemistry methods and codes. At this point, the focus is on the proper representation of electron correlation and relativistic effects within the $(\text{UF}_6)^{2-}$ electronic group function. For the latter purpose, the AIMP method is also used as a relativistic, two-component effective core potential method,^{8,12} which reduces the number of electrons that are explicitly treated in the $(\text{UF}_6)^{2-}$ group and facilitates the incorporation of relativistic effects, up to spin-orbit coupling, and electron correlation through an approximate, but efficient decoupling technique based on the use of spin-free-state-shifting operators.¹³

The embedding potentials that represent the quantum mechanical effects of the Cs₂GeF₆ host onto the $(\text{UF}_6)^{2-}$ cluster in the Cs₂GeF₆: $(\text{UF}_6)^{2-}$ calculations presented here were obtained elsewhere¹⁴ and were used in the calculations of the $5f^2$ manifold of Cs₂GeF₆:U⁴⁺.⁶

Within the $(\text{UF}_6)^{2-}$ cluster, relativistic core AIMP were used to represent the [Xe,4f] core of U (Ref. 15) and the [He] cores of F (Ref. 16). The corresponding U valence basis set (14s10p12d9f),¹⁷ supplemented with three *g*-type functions that give maximum radial overlap with the $5f$ atomic orbital, was used contracted as [6s5p6d4f1g]. In the case of F, the valence basis set used (5s6p1d) [3s4p1d] (Ref. 16) includes one *p*-type diffuse function for anions¹⁸ and one *d*-type polarization function.¹⁹ Electron correlation and spin-orbit coupling were combined together as follows. In a first, spin-orbit free step, state-average complete active space self-consistent field²⁰ (SA-CASSCF) calculations were done using the relativistic Wood-Boring AIMP (Ref. 12) embedded cluster Hamiltonian omitting the spin-orbit operators [cf. Eq. (1) in Ref. 21]. The active space results from distributing the two open-shell electrons in 13 active molecular orbitals with main character U $5f$, $6d$, $7s$; it will be referred to as CASSCF($5f,6d,7s$).²¹ The state average extends to all $5f^16d^1$ and $5f^17s^1$ electronic states of each symmetry block (the calculations were done using D_{2h} symmetry). These calculations account for scalar relativistic effects and nondynamic electron correlation within the $5f^16d^1$ manifold. Dynamic electron correlation was taken into account in subsequent multistate second-order perturbation theory^{22–25} (MS-CASPT2) calculations, where all 68 valence electrons occupying the cluster molecular orbitals of main character F $2s$, $2p$, and U $5d$, $6s$, $6p$, $5f$, and $6d$ were correlated; these calculations will be referred to as MS-CASPT2(F48, U20).

In a second, spin-dependent step, we performed double-group spin-orbit configuration interaction (CI) calculations using the whole Wood-Boring AIMP Hamiltonian.^{12,21} The shifting operator included in this Hamiltonian, the so-called spin-free-state-shifting (sfss) operator,¹³ transports the dynamic electron correlation effects retrieved at the spin-orbit-free MS-CASPT2(F48, U20) level onto the smaller configurational space used in the spin-orbit CI calculations, which includes the CAS($5f,6d,7s$) configurations plus all single excitations from the active to the virtual molecular orbitals in order to account for orbital relaxation due to spin orbit.²⁶ For these calculations the bases described above were truncated to U [6s5p6d4f] and F [3s4p].

A study of the $5f^16d^1$ excited states of U⁴⁺ free ion has been done to find out the errors associated with the approximations included in the methods we have just described at the atomic level, by comparing the calculated and experimental $5f^2 \rightarrow 5f^16d^1$ U⁴⁺ atomic spectra.²⁷ The atomic errors can be associated with the use of the Wood-Boring spin-orbit approximation and with the fact that the valence basis set and the electron correlation treatment are not complete, but limited as described above. The study shows that the one-electron Wood-Boring spin-orbit operator of U overestimates the atomic spin-orbit splittings by some 10%, like in other similar cases.^{6,28} It also shows that the 3F_u , 3G_u , 3P_u , and 1D_u terms of U⁴⁺ are calculated some 1000, 1400, 700, and 800 cm^{−1} too low, respectively, the rest of *SL* states being also low by less than 500 cm^{−1}, at the MS-CASPT2(U20) level described above.²⁷ Previous works on the $5f^2$ manifold of U⁴⁺-doped Cs₂ZrCl₆ (Ref. 28) and Cs₂GeF₆ (Ref. 6) crystals have shown that these atomic errors can be expected to propagate to the embedded cluster calculations and that it is convenient to use the parameters available in the Wood-Boring spin-orbit operator and in the spin-free-state-shifting operators to correct for these atomic contributions. In consequence, the spin-orbit operator of U [for details of this operator, see Refs. 8, 12, and 28, Eq. (3)],

$$\hat{h}_{\text{SO}}^I(i) = \lambda^I \sum_{n\ell \in \text{valence}} V_{\text{SO},n\ell}^{I,MP}(r_i) \hat{O}_\ell^I \hat{l} \hat{s} \hat{O}_\ell^I, \quad (1)$$

(with $I=U$) was scaled by a factor of $\lambda^U=0.9$ in the embedded cluster calculations. Similarly, the $\delta(i\text{ST})$ parameters of the spin-free-state-shifting operator for the $i\text{ST}$ cluster states [see details of this operator, including the definition of the $\delta(i\text{ST})$ parameters, in Ref. 28, Eqs. (1) and (2), or in Ref. 6] have been substituted by $\delta'(i\text{ST})$ values resulting from the addition of a term depending on the empirical atomic corrections associated with the $j\text{SL}$ free ion terms, $\delta_{\text{corr}}(j\text{SL})$, to the original $\delta(i\text{ST})$ values, as follows:

$$\delta'(i\text{ST}) = \delta(i\text{ST}) + \sum_{j\text{SL}} w(j\text{SL}, i\text{ST}) \delta_{\text{corr}}(j\text{SL}). \quad (2)$$

Due to the fact that the mixture of free ion states is very large in Cs₂GeF₆, we estimate the correspondence between free ion $j\text{SL}$ and embedded cluster $i\text{ST}$ terms and, therefore, the weights to be associated with each empirical atomic correction in Eq. (2), $w(j\text{SL}, i\text{ST})$, taking into account the results of the following approximate projection of the embedded clus-

TABLE I. Analysis of spin-orbit-free $5f^1 6d^1$ embedded cluster wave functions, $\Phi^{(\text{UF}_6)^{2-}}(iS\Gamma)$, in terms of $5f^1 6d^1$ free ion terms, $\Phi^{U^{4+}}(jSL)$. The tabulated values correspond to $w(jSL, iS\Gamma)$ in Eq. (4). See text for details.

Free ion jSL terms	Embedded cluster $iS\Gamma$ terms ^a									
	1^3T_{1u}	1^3T_{2u}	1^3A_{1u}	2^3T_{1u}	1^3E_u	1^3A_{2u}	2^3E_u	3^3T_{1u}	2^3T_{2u}	$\delta_{\text{corr}}(jSL)$
3F_u	0.25	0.47				0.70		0.02	0.05	+1000
3H_u	0.49	0.20		0.19	0.09		0.01	0.39	0.27	
3G_u	0.06	0.14	0.75	0.36	0.39		0.32	0.21	0.05	+1400
3D_u					0.27		0.38		0.40	+500
3P_u	0.03			0.26				0.15		+700
Residue	0.17	0.19	0.25	0.19	0.25	0.30	0.29	0.23	0.23	
	1^1A_{1u}	1^1T_{1u}	1^1E_u	1^1T_{2u}	2^1T_{1u}	2^1E_u	2^1T_{2u}	1^1A_{2u}	3^1T_{1u}	$\delta_{\text{corr}}(jSL)$
1G_u	0.82	0.55	0.39	0.22	0.08	0.22	0.01		0.06	+200
1D_u			0.33	0.01		0.07	0.49			+800
1F_u		0.15		0.51	0.20			0.77		+300
1H_u		0.02	0.05	0.06	0.51	0.52	0.26		0.35	
1P_u		0.10			0.01				0.37	
Residue	0.18	0.18	0.23	0.20	0.20	0.19	0.24	0.23	0.22	

^aThe embedded cluster wave functions correspond to calculations at 2.17 Å U–F distance.

ter $5f^1 6d^1$ wave functions, $\Phi^{(\text{UF}_6)^{2-}}(iS\Gamma\gamma)$, on the $5f^1 6d^1$ free ion space, $\{\Phi^{U^{4+}}(jS\Gamma\gamma)\}$:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{os}}^{(\text{UF}_6)^{2-}}(iS\Gamma\gamma) &= \sum_{jLM_L} |\Phi_{\text{os}}^{U^{4+}}(jS\Gamma\gamma)\rangle \\ &\times \langle \Phi_{\text{os}}^{U^{4+}}(jS\Gamma\gamma) | \Phi_{\text{os}}^{(\text{UF}_6)^{2-}}(iS\Gamma\gamma) \rangle + \text{residue}. \end{aligned} \quad (3)$$

In this way, the weights of the empirical atomic corrections can be estimated as

$$w(jSL, iS\Gamma) = \sum_{M_L} \langle \Phi_{\text{os}}^{U^{4+}}(jS\Gamma\gamma) | \Phi_{\text{os}}^{(\text{UF}_6)^{2-}}(iS\Gamma\gamma) \rangle^2. \quad (4)$$

As indicated with the subscript os, the projection and, therefore, the overlaps in Eqs. (3) and (4) are calculated integrating only the open-shell parts of the SA-CASSCF wave functions $\Phi^{U^{4+}}(jS\Gamma\gamma)$ and $\Phi^{(\text{UF}_6)^{2-}}(iS\Gamma\gamma)$, which have the same number of electrons; for this purpose, the same molecular basis set (described above) has been used for the free ion and for the embedded cluster wave functions, and the cluster wave functions used are those calculated at 2.17 Å U–F internuclear distance. The values of the empirical atomic corrections $\delta_{\text{corr}}(jSL)$ and of the weights $w(jSL, iS\Gamma)$ needed to calculate the second term of Eq. (2) appear in Table I. The latter show the considerable mixture of free ion jSL terms in the cluster $iS\Gamma$ wave functions.

The spin-orbit-free calculations were done using the MOLCAS program system;²⁹ a modified version of the COLUMBUS package³⁰ was used for the spin-orbit CI part. The electric dipole transition moments and oscillator strengths were calculated from the spin-orbit wave functions using the program TRANSO, which is a program related to the EPCISO package.³¹ All AIMP data (for embedding and for frozen cores) and valence basis sets can be found in Ref. 32.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

A. Electronic structure of the $5f^1 6d(t_{2g})^1$ manifold

Like in other similar cases, where the point symmetry at the impurity site is octahedral, the results of the calculations show that the $5f^{n-1} 6d^1$ manifold of $\text{Cs}_2\text{GeF}_6: \text{U}^{4+}$ is splitted into two sets of states that can be labeled according to their dominant spatial configuration as $5f^{n-1} 6d(t_{2g})^1$ and $5f^{n-1} 6d(e_g)^1$. In addition, a new manifold of states with dominant $5f^1 7s^1$ configuration appears in $\text{Cs}_2\text{GeF}_6: \text{U}^{4+}$, which is higher in energy than the $5f^{n-1} 6d(t_{2g})^1$ manifold and lower than the $5f^{n-1} 6d(e_g)^1$ manifold. The electronic structure of the $5f^1 7s^1$ states is found to be very different from that of the $5f^1 6d(t_{2g})^1$ ones. Whereas the latter can be considered impurity levels, the delocalized nature of the $5f^1 7s^1$ states indicates that they might be considered U^{4+} trapped excitons, using the terminology proposed by McClure and Pedrini.³³ Furthermore, some members of the $5f^{n-1} 6d(e_g)^1$ set seem to be notably influenced by the $5f^1 7s^1$ states through a considerable interconfigurational mixing. All of this makes the electronic structure of the levels lying at high energies more complex than that of isomorphous and similar systems studied before (like $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6: \text{Pa}^{4+}$, $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6: \text{U}^{3+}$, and $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6: \text{U}^{4+}$, from Refs. 34, 21, and 28, respectively), where the $5f^1 7s^1$ set was not found at comparable energies. However, since the $5f^1 6d(t_{2g})^1$ manifold is lowest in energy and closest to the $5f^2$ manifold, the optical properties of the material should be primarily determined by the $5f^2 \leftrightarrow 5f^1 6d(t_{2g})^1$ electronic transitions. Consequently, in this work we concentrate on the study of the electronic structure of the $5f^1 6d(t_{2g})^1$ manifold and on the $5f^2 \rightarrow 5f^1 6d(t_{2g})^1$ absorption spectrum combining the results of the methods described in Sec. III with the experimental absorption spectrum obtained as described in Sec. II. Given the delocalized nature of the $5f^1 7s^1$ manifold, mentioned above, and its interaction with the higher $5f^{n-1} 6d(e_g)^1$ states, spe-

TABLE II. Spectroscopic constants of the $5f^16d(t_{2g})^1$ manifold of Cs₂GeF₆:(UF₆)²⁻. Spin-free Hamiltonian calculations. U–F bond distances, R_e (in Å), totally symmetric vibrational frequencies, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ (in cm⁻¹), and minimum-to-minimum energy differences, T_e (in cm⁻¹). Manifold averages and mean square deviations of the individual values with respect to the averages are labeled as $\langle 5f^16d(t_{2g})^1 \rangle$.

State	CASSCF(5f,6d,7s)			MS-CASPT2(F48,U20)		
	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e
$\langle 5f^16d(t_{2g})^1 \rangle$	2.181±0.005	587±4		2.154±0.007	568±6	
1 ³ T _{1u}	2.171	590	36 474	2.143	559	36 222
1 ³ T _{2u}	2.177	585	38 649	2.149	560	38 191
1 ³ A _{1u}	2.177	583	42 533	2.150	568	39 413
2 ³ T _{1u}	2.177	583	43 655	2.149	559	40 477
1 ³ E _u	2.178	581	41 802	2.152	565	41 007
1 ³ A _{2u}	2.187	583	42 144	2.164	571	42 682
2 ³ E _u	2.185	585	46 772	2.165	570	45 493
3 ³ T _{1u}	2.188	588	46 858	2.163	562	45 771
2 ³ T _{2u}	2.189	585	47 701	2.163	562	46 256
1 ¹ A _{1u}	2.176	587	35 180	2.151	570	35 650
1 ¹ T _{1u}	2.181	591	39 430	2.148	572	37 663
1 ¹ E _u	2.184	581	41 054	2.155	569	38 997
1 ¹ T _{2u}	2.182	589	44 594	2.149	566	42 839
2 ¹ T _{1u}	2.177	593	51 293	2.142	580	46 009
2 ¹ E _u	2.185	589	50 026	2.160	573	46 540
2 ¹ T _{2u}	2.188	594	50 993	2.160	579	46 731
1 ¹ A _{2u}	2.183	583	49 354	2.159	566	48 779
3 ¹ T _{1u}	2.181	591	57 539	2.151	575	52 917

cific theoretical work is in progress in our laboratory to establish the methodological requirements for their accurate characterization.

We have obtained the U–F equilibrium distances, R_e , and totally symmetric harmonic vibrational frequencies, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, of the $5f^16d(t_{2g})^1$ states from the numerical potential energy surfaces as in Ref. 35. The minimum-to-minimum transition energies relative to the $5f^2$ -A_{1g} ground state, T_e , which should be very close to zero-phonon transitions, have also been calculated. All the results presented in this work include embedding effects associated with the Cs₂GeF₆ host, as described in Sec. III. The results obtained without spin orbit are presented in Table II; they allow us to deduce the effects of dynamic electron correlation by comparison of CASSCF(5f,6d,7s) (without dynamic correlation) with MS-CASPT2(F48,U20) (with dynamic correlation) results; those including dynamic correlation and spin-orbit effects appear in Table III. The analysis of the embedded cluster spin-orbit wave functions in terms of spin-orbit-free $i\sigma\Gamma$ wave functions is also presented in Table III for $R(\text{U–F})=4.10$ a.u. =2.17 Å. The results of Table III are the most accurate results of those presented in this work and are the ones to be used in order to discuss the electronic structure and absorption spectrum of Cs₂GeF₆:U⁴⁺.

The values of the equilibrium distance R_e and vibrational frequencies $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ of all spin-orbit levels, presented in Table III, show that the $5f^16d(t_{2g})^1$ manifold is formed by a set of quite parallel potential energy surfaces. The averages of the individual R_e and $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ values over the manifold appear also in Table III followed by the standard deviations of individual values with respect to the averages (analogous averages have been computed with the spin-orbit-free results and appear in

Table II). Whereas electron correlation shortens the bond lengths by some 0.027 Å and decreases the a_{1g} vibrational frequencies by some 19 cm⁻¹ (as deduced from the results in Table II); spin-orbit effects are negligible: 0.001 Å and –2 cm⁻¹, respectively, (cf. Tables II and III), which indicates that structural calculations can be done at spin-orbit-free level, as long as embedding and dynamic electron correlation are included, as in the MS-CASPT2(U20,F48) calculations. Comparison of the average bond lengths of the $5f^2$ (2.174±0.005 Å, Ref. 6) and $5f^16d(t_{2g})^1$ (2.155±0.005 Å) manifolds reveals a shortening by 0.019 Å. This result agrees with what has been found in other lanthanide and actinide defects in hexafluoride, chloride, and bromide coordination in solids,^{21,28,36,37} CH₃CN solution,³⁶ and gas phase,³⁶ and in eightfold coordination in fluorite.³⁸

As to the energy levels, the effects of dynamic electron correlation that can be inferred from Table II are better understood if compared to the electron correlation effects calculated on isomorphous Cs₂ZrCl₆:U⁴⁺.²⁸ In the latter, a general stabilization due to dynamic electron correlation was found ranging from 3300 to 8700 cm⁻¹ that averages to 5500±1600 cm⁻¹. In the fluoride crystal, analogous stabilizations are also observed, but are smaller by about 3600±490 cm⁻¹. In effect, the electron correlation effects deduced from Table II range from +470 to –5300 cm⁻¹ and average to –1800±1800 cm⁻¹. The fact that electron correlation effects are smaller in the fluoride than in the chloride can be seen as an expression of the less covalent character of the fluoride, compared to the chloride system. Also interesting is the comparison of the spin-orbit energy levels calculated in both crystals. The order of spin-orbit states found in our calculations and presented in Table III shows only a few

TABLE III. Results of *sfss* spin-orbit WB-AIMP (UF_6) $^{2-}$ embedded cluster calculations that include Cs_2GeF_6 embedding, 68 valence electron correlation, and relativistic effects, including spin-orbit coupling. U–F bond distances, R_e (in Å), totally symmetric vibrational frequencies, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ (in cm^{-1}), minimum-to-minimum energy differences, T_e (in cm^{-1}); oscillator strengths, f ; and analysis of the spin-orbit wave functions of $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:(\text{UF}_6)^{2-}$. Manifold averages and mean square deviations of the individual values with respect to the averages are labeled as $\langle 5f^1 6d(t_{2g})^1 \rangle$. For comparisons: $R_e = 2.165$ Å for the ground state $5f^2 - 1A_{1g}$ (Ref. 6).

State	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e	$f \times 10^{2a}$	Weights of spin-orbit-free wave functions ^b					
$\langle 5f^1 6d(t_{2g})^1 \rangle$	2.155±0.005	566±8								
1 E_u	2.147	559	38 519	73.87	1 $^3T_{1u}$	20.41	1 $^3T_{2u}$			
1 T_{2u}	2.148	560	38 744	78.21	1 $^3T_{1u}$					
1 A_{1u}	2.153	567	40 156	77.83	1 $^1A_{1u}$	10.94	3 $^3T_{1u}$	10.09	1 $^3T_{1u}$	
1 T_{1u}	2.150	567	40 428	6.552	1 $^1T_{1u}$	18.20	1 $^3T_{2u}$	11.82	2 $^3T_{1u}$	
2 E_u	2.156	565	42 137	59.31	1 1E_u	18.00	2 $^3T_{1u}$	11.18	2 $^3T_{2u}$	
2 T_{2u}	2.155	560	42 612	54.49	1 $^3T_{2u}$	15.12	1 3E_u	11.16	1 $^3A_{2u}$	
2 T_{1u}	2.152	554	42 641	3.273	1 $^3T_{2u}$	20.65	1 $^3A_{1u}$	19.80	2 $^3T_{1u}$	12.69
1 A_{2u}	2.152	561	43 174	84.59	1 $^3T_{2u}$					
3 T_{1u}	2.150	571	43 989	0.720	1 $^3T_{1u}$	15.20	1 3E_u			
3 T_{2u}	2.156	562	44 400	44.08	2 $^3T_{1u}$	27.56	1 $^1T_{2u}$	17.25	2 3E_u	
2 A_{1u}	2.146	560	46 202	63.72	2 $^3T_{1u}$	18.94	3 $^3T_{1u}$	16.81	1 $^3T_{1u}$	
4 T_{1u}	2.152	567	46 206	1.806	1 3E_u	22.94	1 $^1T_{1u}$	14.54	2 $^3T_{2u}$	13.94
3 E_u	2.150	559	46 492	59.28	1 $^3T_{2u}$	16.94	1 $^3T_{1u}$			
4 T_{2u}	2.152	564	47 632	35.63	1 3E_u	19.92	1 $^3T_{2u}$	17.52	1 $^3T_{1u}$	13.22
4 E_u	2.154	561	48 647	70.29	2 $^3T_{1u}$	18.98	1 1E_u			
5 T_{1u}	2.152	562	48 693	0.321	2 $^3T_{1u}$	31.11	3 $^3T_{1u}$	18.31	1 $^3A_{1u}$	
3 A_{1u}	2.145	559	49 005	71.62	1 $^3T_{1u}$	12.29	2 $^3T_{1u}$	12.02	1 $^1A_{1u}$	
5 T_{2u}	2.157	564	49 173	34.71	1 $^3A_{2u}$	21.46	2 $^3T_{1u}$	16.22	1 3E_u	11.81
6 T_{1u}	2.152	552	49 824	0.030	1 $^3T_{2u}$	21.43	1 $^3T_{1u}$	13.91	1 $^1T_{1u}$	
4 A_{1u}	2.165	578	50 119	65.46	3 $^3T_{1u}$	22.92	2 $^3T_{1u}$			
7 T_{1u}	2.158	574	50 216	0.042	2 3E_u	19.81	3 $^3T_{1u}$	19.78	2 $^3T_{2u}$	15.55
6 T_{2u}	2.157	572	51 897	27.52	1 $^3A_{2u}$	19.30	2 $^3T_{2u}$	15.18	1 $^1T_{2u}$	12.43
5 E_u	2.161	569	52 621	50.35	2 1E_u	30.63	2 $^3T_{2u}$	10.57	1 1E_u	
8 T_{1u}	2.156	565	52 782	0.045	2 $^1T_{1u}$	23.96	3 $^3T_{1u}$	18.84	2 $^3T_{2u}$	10.77
2 A_{2u}	2.161	567	53 036	42.54	1 $^1A_{2u}$	41.74	2 $^3T_{2u}$	14.81	1 $^3T_{2u}$	
7 T_{2u}	2.161	566	53 173	45.71	2 3E_u	32.72	2 $^1T_{2u}$	12.25	2 $^3T_{1u}$	
8 T_{2u}	2.158	577	53 462	33.55	3 $^3T_{1u}$	14.91	2 $^1T_{2u}$	11.31	2 $^2T_{2u}$	10.08
9 T_{1u}	2.160	555	53 578	0.036	2 3E_u	25.74	2 $^3T_{2u}$	11.70	3 $^3T_{1u}$	
6 E_u	2.159	567	53 976	44.20	2 $^3T_{2u}$	31.31	2 1E_u	15.93	3 $^3T_{1u}$	
10 T_{1u}	2.155	598	54 076	0.036	2 $^1T_{1u}$	18.94	1 3E_u			
7 E_u	2.159	565	55 895	70.49	3 $^3T_{1u}$	12.20	2 1E_u			
9 T_{2u}	2.159	567	55 917	58.76	2 $^3T_{2u}$	15.33	1 $^1T_{2u}$	10.22	1 3E_u	
10 T_{2u}	2.161	565	57 707	47.37	3 $^3T_{1u}$	27.61	2 $^1T_{2u}$	18.78	2 3E_u	
3 A_{2u}	2.159	563	59 195	51.14	2 $^3T_{2u}$	48.70	1 $^1A_{2u}$			
11 T_{1u}	2.154	576	60 938	0.000	3 $^3T_{1u}$					

^aOscillator strengths for the $1A_{1g} \rightarrow iT_{1u}$ absorptions were calculated at the ground state equilibrium distance: 2.165 Å.

^bWeights are given in% and correspond to calculations at $R(\text{U-F})=2.17$ Å. Only weights larger than 10% are given.

changes compared to that found in $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{U}^{4+}$,²⁸ but the overall effect of the Cl to F chemical substitution is a large increase in energy ranging from 7300 to 10 100 cm^{-1} that averages to 9100 ± 650 cm^{-1} . These results in a solid phase are in qualitative agreement with what was observed by Ryan *et al.*³⁹ in octahedral hexafluoro and hexachloro complexes of U(IV) in solution, where they found shifts of about 8000 cm^{-1} from the hexachloro to the hexafluoro complexes.

As a final remark on the electronic structure of the $5f^1 6d(t_{2g})^1$ manifold, it should be noted that the correlation between crystal levels and free ion levels is extremely uncertain in this system. This is a consequence of both crystal field and spin-orbit effects. The analyses presented in Table I point out a considerable mixing of free ion terms in the crystal. The mixing is also promoted by spin-orbit coupling, as ex-

pressed by the analyses of the spin-orbit wave functions that are presented in Table III. As a result, it is very uncertain to assign free ion labels to the $5f^1 6d(t_{2g})^1$ levels and, therefore, this has not been done in Table III.

B. The $5f^2 \rightarrow 5f^1 6d(t_{2g})^1$ absorption spectrum of $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$

The experimental absorption spectrum of $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ single crystals, measured at 7 K between 190 and 350 nm, is presented in Fig. 1(a). It consists of a series of broad intense bands between 37 000 and 45 000 cm^{-1} of which the first one, peaking at about 38 000 cm^{-1} , is the most intense. The spectrum shows no appreciable fine vibronic structure, so that detection of electronic origins is not possible.

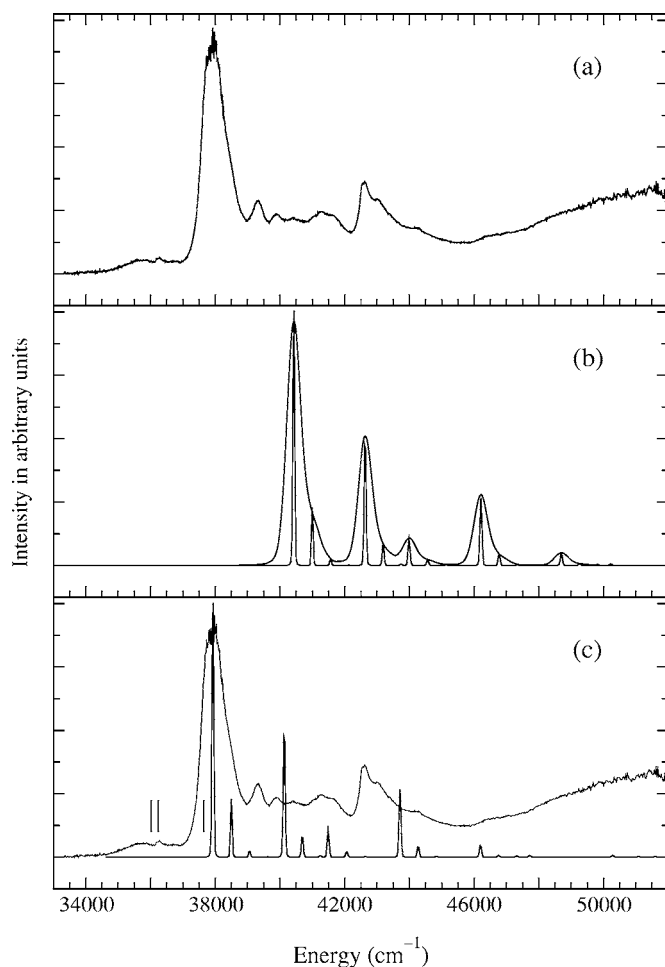


FIG. 1. $5f^2 \rightarrow 5f^1 6d(t_{2g})^1$ absorption spectrum of $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$. (a) Experimental spectrum, (b) theoretical spectrum obtained using relativistic AIMP embedded cluster results and different values for the line broadening parameter (100 and 5 cm^{-1} in the low and high resolution spectra, respectively), and (c) experimental spectrum and theoretical spectrum shifted by -2500 cm^{-1} . See text for details.

The absorption spectrum produced using the results of Table III can be observed in Fig. 1(b). We built the multiorigin absorption band profiles shown as follows. Firstly, we used the semiclassical time-dependent approach of Heller^{40–42} to calculate the a_{1g} vibrational envelope of each individual electric dipole allowed transition $5f^2 - 1A_{1g} \rightarrow 5f^1 6d(t_{2g})^1 - iT_{1u}$ ($i=1, 11$). To do this, the equilibrium distance and a_{1g} vibrational frequency of the ground state $5f^2 - 1A_{1g}$ ($R_e = 2.165\text{ Å}$, $\bar{\nu}_{a_{1g}} = 564\text{ cm}^{-1}$, from Ref. 6) and of the $5f^1 6d(t_{2g})^1 - iT_{1u}$ excited states were used together with the corresponding minimum-to-minimum energy differences T_e (the values of R_e , $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, and T_e for the iT_{1u} states appear in Table III). Secondly, we scaled the vibrational envelopes of the individual electronic origins so that their ratios coincide with the oscillator strength ratios; the oscillator strengths for the $1A_{1g} \rightarrow iT_{1u}$ transitions were calculated using the electric dipole transition moments between the $1A_{1g}$ and iT_{1u} spin-orbit wave functions and the Franck-Condon transition energies calculated at the ground state equilibrium distance, 2.165 Å ; their values appear in Table III. Finally, we summed up all the individual, scaled progressions to obtain the final multiorigin a_{1g} band envelope. The formulas used to

calculate the individual progressions allow for the use of an arbitrary line widening factor, Γ .^{40–42} We used two different values: $\Gamma = 5$ and $\Gamma = 100\text{ cm}^{-1}$. The former allows to see the details of the progressions and leads to the absorption spectrum envelope of Fig. 1(b) that shows very narrow features; the latter was taken so as to make the width at half height of the first and most intense band to be similar to the experimental one; it leads to the absorption spectrum shown in Fig. 1(b) showing broader features. The narrow spectrum clearly shows the relative intensity of the members of each progression; in particular, it can be seen that the zero-phonon lines are the most intense in all cases, a characteristic that can be associated with the fact that the bond length change from the ground state to the excited states is small in this host and amounts -0.013 to -0.015 Å (see Table III). The comparison of the two spectra is useful since it shows how the less intense vibrational features contribute to the bands of the multiorigin a_{1g} envelope. Comparison of the experimental and calculated spectra shown in Figs. 1(a) and 1(b), respectively, suggests that the theoretical spectrum is high by about 2500 cm^{-1} . Consequently, the experimental spectrum is shown in Fig. 1(c), together with the theoretical one ($\Gamma = 5$), after having shifted the latter by -2500 cm^{-1} . (Note that all spectra have been arbitrarily scaled so that the height of the first prominent and broad band coincides.)

Both the experimental and calculated band profiles agree in that the lowest band, peaking at about 38000 cm^{-1} , is considerably more intense than the rest; this band can be safely assigned to the $5f^2 - 1A_{1g} \rightarrow 5f^1 6d(t_{2g})^1 - 1T_{1u}$ transition. Our calculations indicate that most of its intensity is due to the 0-0 transition and that it also includes the much less intense 0-1 and 0-2 members of the a_{1g} progression [Figs. 1(b) and 1(c)]. The $1T_{1u}$ origin is calculated to be at 40428 cm^{-1} , which turns out to be some 2500 cm^{-1} too high compared to experiment; this discrepancy sets the error of the whole $5f^1 6d(t_{2g})^1$ manifold relative to the ground state. Part of this error can be related to atomic contributions. The corresponding $5f^2 - {}^3H_4 \rightarrow 5f^1 6d^1 - {}^3H_4$ transition is calculated 1000 cm^{-1} too high compared with experiments for the U^{4+} free ion when the same methods are used.²⁷

The rest of the bands can be associated with the next four $5f^2 - 1A_{1g} \rightarrow 5f^1 6d(t_{2g})^1 - iT_{1u}$ ($i=2-5$) electronic origins and their vibrational progressions. The calculations suggest that the second most intense band, observed in the experimental spectrum at about 42600 cm^{-1} , can be associated with the fourth origin, $4T_{1u}$, and the features at 39300 , 41200 , and 44200 cm^{-1} , with $2T_{1u}$, $3T_{1u}$, and $5T_{1u}$, respectively. However, in this region of the spectrum the agreement between the experimental and theoretical relative intensities is not so good. Whereas the $2T_{1u}$ origin is more intense than the $4T_{1u}$ one according to the calculations, the opposite trend is observed in the experimental spectrum. The comparison leads also to the conclusion that the calculated origins are more separated in energy than it can be deduced from the experimental spectrum. In effect, the $4T_{1u} - 1T_{1u}$ energy difference is calculated to be about 5800 cm^{-1} , whereas the features assigned to the same levels are separated by roughly 4600 cm^{-1} , some 1000 cm^{-1} higher than the experimentally observed. Similar comparisons for the rest of origins allow to

roughly estimate the errors of the calculated origins within the $5f^16d(t_{2g})^1$ manifold as 900 ($2T_{1u}$), 400 ($3T_{1u}$), 1200 ($4T_{1u}$), and 2100 ($5T_{1u}$) cm^{-1} .

Finally, in Fig. 1(c) we have indicated, with vertical lines, the positions of the lowest $5f^16d(t_{2g})^1$ origins that are electric dipole forbidden in absorption: $1E_u$, $1T_{2u}$, and $1A_{1u}$. They appear shifted by -2500 cm^{-1} with respect to their calculated values (Table III), as the theoretical absorption spectrum. They indicate that the low intensity features observed in the $35\,000 \text{ cm}^{-1}$ region could be attributed to vibronic transitions to the close lying $1E_u$ and $1T_{2u}$. The lowest $1E_u$ level is found to be some 6200 cm^{-1} above the $5f^2$ level nearest in energy, which amounts some 11 vibrational quanta. This large energy gap could result in low nonradiative decay and efficient UV emission, which suggest the interest of investigating further this new material as a potential UV solid state laser.

V. CONCLUSIONS

Relativistic *ab initio* model potential (AIMP) embedded cluster calculations that include the quantum chemical effects of the Cs_2GeF_6 host, nondynamical and dynamical correlation of valence electrons (68, in this case), and relativistic effects, including spin-orbit coupling, have been done to compute the wave functions and energies of the $5f^16d(t_{2g})^1$ manifold of the octahedral $(\text{UF}_6)^{2-}$ defect clusters of the $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ material. The calculated totally symmetric vibrational frequencies of the ground $5f^2-1A_{1g}$ and $5f^16d(t_{2g})^1-iT_{1u}$ excited states ($i=1,11$), their energy differences, and their corresponding electric dipole transition moments have been used to compute the profile of the absorption spectrum as the superposition of the a_{1g} vibrational progressions of all electric dipole allowed $5f^2-1A_{1g} \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1-iT_{1u}$ transitions weighted by their respective calculated oscillator strengths. On the experimental side, single crystals of U^{4+} -doped Cs_2GeF_6 with 1% U^{4+} concentration have been grown by the Bridgman-Stockbarger method and their absorption spectrum has been measured at 7 K between 190 and 350 nm. The experimental spectrum shows a number of intense and broad absorption bands between $37\,000$ and $45\,000 \text{ cm}^{-1}$ of which the lowest, peaking at about $38\,000 \text{ cm}^{-1}$, shows significantly more intensity than the rest; no appreciable fine vibronic structure is observed, so that, it is not possible to deduce the energy of the electronic origins from experiment only. Alternatively, the results of the quantum chemical calculations suggest that the experimental absorption spectrum can be assigned to $5f^2 \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1$ transitions and is due to the superposition of the vibronic structure built on the five lowest $5f^2-1A_{1g} \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1-iT_{1u}$ ($i=1-5$) electronic origins. Both the experimental and theoretical absorption spectrum profiles agree in that the first band, assigned to the $5f^2-1A_{1g} \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1-1T_{1u}$, is much more intense than the rest. The agreement is also good for the relative intensities of other three origins: $3T_{1u}$, $4T_{1u}$, and $5T_{1u}$, but it is comparatively poorer for the relative intensity of $2T_{1u}$. The five origins, responsible for the UV absorption spectrum observed, are calculated at $40\,400$, $42\,600$, $44\,000$, $46\,200$, and

$48\,700 \text{ cm}^{-1}$. The error of the calculated $5f^16d(t_{2g})^1$ manifold relative to the $5f^2$ ground state is 2500 cm^{-1} , as estimated in comparison with experiment.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported in part by Ministerio de Educación y Ciencia, Spain, under contract Nos. BQU2002-01316 and CTQ 2005-08550. One of the authors (B.O.) acknowledges an FPI fellowship from Ministerio de Ciencia y Tecnología, Spain.

- ¹S. V. Godbole, A. G. Page, Sangeeta, S. C. Sabharwal, J. Y. Gesland, and M. D. Sastry, *J. Lumin.* **93**, 213 (2001).
- ²Sangeeta, S. C. Sabharwal, and J. Y. Gesland, *J. Lumin.* **93**, 167 (2001).
- ³N. Yu. Kirikova, M. Kirm, J. C. Krupa, V. N. Makhov, G. Zimmerer, and J. Y. Gesland, *J. Lumin.* **97**, 174 (2002).
- ⁴M. Kirm, J. C. Krupa, V. N. Makhov, E. Neodin, G. Zimmerer, and J. Y. Gesland, *J. Lumin.* **104**, 85 (2003).
- ⁵S. V. Godbole, A. C.-H. Lu, and A. G. Page, *Radiat. Meas.* **37**, 621 (2003).
- ⁶B. Ordejón, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **123**, 204502 (2005).
- ⁷Z. Barandiarán and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **89**, 5739 (1988).
- ⁸L. Seijo and Z. Barandiarán, in *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*, edited by J. Leszczyński (World Scientific, Singapore, 1999), Vol. 4, p. 55.
- ⁹R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures* (Wiley, New York, 1968).
- ¹⁰L. H. Ahrens, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2**, 155 (1952).
- ¹¹R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **25**, 925 (1969).
- ¹²L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **102**, 8078 (1995).
- ¹³R. Llusar, M. Casarrubios, Z. Barandiarán, and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **105**, 5321 (1996).
- ¹⁴L. Seijo, Z. Barandiarán, and D. S. McClure, *Int. J. Quantum Chem.* **80**, 623 (2000).
- ¹⁵L. Seijo, Z. Barandiarán, and B. Ordejón, *Mol. Phys.* **101**, 73 (2003).
- ¹⁶Z. Barandiarán and L. Seijo, *Can. J. Chem.* **70**, 409 (1992).
- ¹⁷L. Seijo, Z. Barandiarán, and E. Harguindevy, *J. Chem. Phys.* **114**, 118 (2001).
- ¹⁸T. H. Dunning and P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, edited by H. F. Schaefer III (Plenum, New York, 1977).
- ¹⁹J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, and H. Tatewaki, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, edited by S. Huzinaga (Elsevier, Amsterdam, 1984).
- ²⁰B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **48**, 157 (1980); P. E. M. Siegbahn, A. Heiberg, J. Almlöf, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **74**, 2384 (1981); P. Siegbahn, A. Heiberg, B. Roos, and B. Levy, *Phys. Scr.* **21**, 323 (1980).
- ²¹L. Seijo and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **118**, 5335 (2003).
- ²²K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **94**, 5483 (1990).
- ²³K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96**, 1218 (1992).
- ²⁴J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, and L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 299 (1998).
- ²⁵A. Zaitsevskii and J. P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* **223**, 597 (1995).
- ²⁶F. Rakowitz, M. Casarrubios, L. Seijo, and C. M. Marian, *J. Chem. Phys.* **108**, 7980 (1998).
- ²⁷B. Ordejón, L. Seijo, Z. Barandiarán, and B. O. Roos (unpublished).
- ²⁸Z. Barandiarán and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **118**, 7439 (2003).
- ²⁹G. Karlström, R. Lindh, P. A. Malmqvist *et al.*, *Comput. Mater. Sci.* **28**, 22 (2003).
- ³⁰R. M. Pitzer, COLUMBUS suite of programs (ARGOS, CNVRT, SCFPO, LSTRN, CGDBG, and CIDBG); See A. H. H. Chang and R. M. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 2500 (1989), and references therein for a description. L. Seijo, CNVRT and LSTRN have been adapted to handle AIMP integrals. M. Casarrubios, CIDBG has been modified for spin-free-state-shifted spin-orbit CI calculations.
- ³¹V. Vallet, L. Maron, C. Teichteil, and J.-P. Flament, *J. Chem. Phys.* **113**, 1391 (2000).
- ³²Detailed core and embedding AIMP data libraries in electronic format are

- available from the authors upon request or directly at the address <http://www.uam.es/quimica/aimp/Data/AIMPLibs.html> (see also Ref. [29](#)).
- ³³D. S. McClure and C. Pedrini, Phys. Rev. B **32**, 8465 (1985).
- ³⁴L. Seijo and Z. Barandiarán, J. Chem. Phys. **115**, 5554 (2001).
- ³⁵L. Seijo and Z. Barandiarán, J. Chem. Phys. **118**, 1921 (2003).
- ³⁶Z. Barandiarán, N. M. Edelstein, B. Ordejón, F. Ruipérez, and L. Seijo, J. Solid State Chem. **178**, 464 (2005).
- ³⁷F. Ruipérez, Z. Barandiarán, and L. Seijo, J. Chem. Phys. **123**, 204703 (2005).
- ³⁸Z. Barandiarán and L. Seijo, Theor. Chem. Acc. (in press).
- ³⁹J. L. Ryan, J. M. Cleveland, and G. H. Bryan, Inorg. Chem. **13**, 214 (1974).
- ⁴⁰E. J. Heller, J. Chem. Phys. **62**, 1544 (1975).
- ⁴¹E. J. Heller, Acc. Chem. Res. **14**, 368 (1981).
- ⁴²J. I. Zink and K. S. Shin, Adv. Photochem. **16**, 119 (1991).

The $5f^16d^1 \rightarrow 5f^2$ luminescence spectrum of U^{4+} in Cs_2GeF_6 crystals. A quantum chemical study.

Belén Ordejón,¹ Valérie Vallet,² Jean-Pierre
Flament,² Luis Seijo,^{1,3} and Zoila Barandiarán^{1,3,*}

¹*Departamento de Química, C-XIV,
Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain*

²*Laboratoire PhLAM, UMR CNRS 8523,
UFR de Physique, Université de Lille I,
59655 Villeneuve d'Ascq, Cedex, France*

³*Instituto Universitario de Ciencia de Materiales Nicolás Cabrera,
Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain*

(Dated: November 22, 2006)

Abstract

The $5f^16d(t_{2g})^1$ emission spectrum of $Cs_2GeF_6:U^{4+}$ single crystals has been calculated using the relativistic *ab initio* model potential (AIMP) embedded cluster method. It consists of a series of broad, intense bands in the UV followed by broad and increasingly weaker bands in the visible and near infrared spectral range, which appear to be associated with emissions from the lowest $5f^16d(t_{2g})^1$ excited state, $1E_u$, to a number of levels of the $5f^2$ manifold. The electric dipole allowed emission of highest energy, $1E_u \rightarrow 1T_{1g}$, is found to have very low oscillator strength, -0.115×10^{-2} ; this value is only 4% of the most intense electronic transition: $1E_u \rightarrow 1T_{2g}$ whose electronic origin is found to be at 34200 cm^{-1} . A very large Stokes shift of 6200 cm^{-1} is obtained, which should result in low luminescence quenching due to reabsorption and should favourably contribute to the emission quantum efficiency. The lifetime of the spontaneous emission from $1E_u$ has been calculated to be in the nanoseconds range: 33 ns.

PACS numbers: 71.55.-i, 78.55.-m, 78.20.Bh, 42.55.Rz

Keywords: *d-f* luminescence. Actinide ions. Doped fluoride crystals. UV lasers. Tetravalent uranium.

*Corresponding author; Electronic address: zoila.barandiaran@uam.es

I. INTRODUCTION

Quantum chemical methods have to face a key challenge in order to be able to calculate the emission spectrum of a doped crystal from the first principles: To obtain the relaxed structure of the active site in its emitting excited state. It is known that the equilibrium geometry of the excited state can be artificially distorted if the interactions between the emitting center and the surrounding crystal are not accurately accounted for in quantum mechanical models [1]. This is a requisite even when the excited states are known to be very well localized like the so-called "impurity states" of f -elements in solids. This problem has been solved in the context of the *ab initio* model potential (AIMP) embedded cluster method for ionic crystals [1, 2]. As a consequence, it is nowadays possible to obtain the $d \rightarrow f$ emission spectrum of lanthanide and actinide ions in ionic crystals with proven, acceptable accuracy as it has been shown in $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{Pa}^{4+}$ and $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{U}^{3+}$ [3, 4].

In this paper, we present the $5f^16d(t_{2g})^1$ luminescence spectrum of $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ single crystals as calculated using the relativistic AIMP embedded cluster method [1, 2]. This work is part of a comprehensive theoretical study of the electronic structure of the $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ crystals [5, 6] that has been motivated by a series of experimental studies on isoelectronic Pr^{3+} ($4f^2$) (see Ref. 7 for a recent overview) and U^{4+} ($5f^2$) impurities in low symmetry fluoride hosts [8–12] (LiYF_4 , YF_3) which showed their interest as either potential phosphors based on cascade luminescence, or as potential UV solid state lasers. The $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ crystal has been proposed as a new material [5] sharing the electronic structure and potential basic and applied interest, but differing in two important features: First, neutral defects are created in $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ crystals, as opposed to charged defects in $\text{LiYF}_4:\text{U}^{4+}$ or $\text{YF}_3:\text{U}^{4+}$, which rules out the need for charge compensation and, consequently, the formation of different types of defects, which makes the experimental interpretation and the theoretical investigation simpler. Second, the high symmetry of the cubic Cs_2GeF_6 host allows the impurity to retain high octahedral site symmetry, which guarantees restrictive selection rules that simplify the interpretation of the spectral signals and, very important for the calculations, gives simpler geometry optimizations and has larger number of irreducible representations that efficiently block the structure of the Hamiltonian matrices. The theoretical study of the $5f^2$ manifold [5] has shown that $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ can be ruled out as a phosphor based on cascade emission initiating in the $5f^2$ crystal level emparented with the

$U^{4+} \ ^1S_0$ state, because this level has been found to be immersed in the $5f^16d(t_{2g})^1$ band [5]. A theoretical-experimental study of the UV absorption spectrum has shown the existence of an intense and broad absorption band peaking at about 38000 cm^{-1} , which has been assigned to the $5f^2-1A_{1g} \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1-1T_{1u}$ electronic transition and is followed by broad and weaker bands up to 45000 cm^{-1} [6]. It has also shown that there is a large energy gap between the bottom of the $5f^16d(t_{2g})^1$ manifold and the closest lower $5f^2$ level, which should result in low nonradiative decay and efficient UV emission. All this rised the interest of calculating the emission spectrum of this material and its radiative lifetime from first principles, which are the objectives of this paper. The theoretical results presented in this work describe the $Cs_2GeF_6:U^{4+}$ crystals as interesting luminescent materials and, therefore, as targets worthy of further experimental study.

II. METHOD AND DETAILS OF THE CALCULATIONS

The methods applied here to calculate the electronic structure of the defect cluster $(UF_6)^{2-}$ and the procedures followed to produce the quantum mechanical embedding potentials representing the Cs_2GeF_6 host have been described in more detail in previous works on the $Cs_2GeF_6:U^{4+}$ system (Refs. 5, 6 and references therein). They allowed to consider non-dynamic and dynamic electron correlation of 68 valence electrons occupying the cluster molecular orbitals of main character F $2s$, $2p$, and U $5d$, $6s$, $6p$, $5f$, and $6d$; and relativistic effects, including spin-orbit coupling. Correlation of the U $5d$ electrons was not included in the previous work on the $5f^2$ manifold [5]; the effects of this improvement can be deduced by comparing the results of the $5f^2$ levels presented here (see below) with those in Ref. 5; they are negligible in the bond lengths and a_{1g} vibrational frequencies, and very small in the energies of the electronic origins.

The oscillator strengths for the emissions have been calculated as [13, 14]:

$$f_{ab} = \frac{2}{3} \Delta E_{ab} \mu_{ab}^2, \quad (1)$$

where, for simplicity, the emitting state $5f^16d(t_{2g})^1-1E_u$ is referred to as state $|a\rangle$ and the final, lower $5f^2 \ ^1T_{1g}$ and $^1T_{2g}$ states as states $|b\rangle$. We will use this notation from now on. ΔE_{ab} is the vertical transition energy, in hartree ($1 \text{ hartree} = 219474.625 \text{ cm}^{-1}$) and μ_{ab}^2 is defined in terms of the electric dipole transition moments (in au) between one of the two

sublevels (γ_a) of the excited state $|a\rangle$ and all three sublevels γ_b of the final state $|b\rangle$ of lower energy:

$$\mu_{ab}^2 = \sum_{\gamma_b=1}^3 |\langle a \gamma_a | \hat{\mu} | b \gamma_b \rangle|^2. \quad (2)$$

We have used Eq. 2 taking into account only the electronic contribution, computed at a fixed nuclear configuration, namely, that corresponding to the equilibrium geometry of the excited emitting state $|a\rangle$ (U–F bond distance: 2.147 Å), using the electronic spin-orbit wavefunctions of states $|a \gamma_a\rangle$ and $|b \gamma_b\rangle$ and the μ_{ab}^2 values obtained are, therefore, an approximation to more accurate values that would include the effects of vibrations [13].

The profile of the emission spectrum of U^{4+} in Cs_2GeF_6 , which is presented in Fig. 1, was built from all the electronic origins $a \rightarrow b$ whose spectroscopic data appear in Table I, as follows: In a first step, the single-origin intensity profile or band shape for the a_{1g} progression of each individual $a \rightarrow b$ transition was obtained using the semiclassical time-dependent approach of Heller [15]. Use was made, in each case, of the equilibrium distance and a_{1g} vibrational frequency of the emitting state $|a\rangle$ and of the particular $|b\rangle$ state of lower energy, together with the $a \rightarrow b$ minimum-to-minimum energy difference T_e . The same procedure was followed for all possible emissions. Subsequently, each single-origin band profile was normalized to the absolute value of its oscillator strength, $|f_{ab}|$. Finally, the multi-origin profile was obtained as the sum of the normalized single-origin envelopes. The formulae used to calculate the single-origin profiles allow for the use of an arbitrary line widening factor, Γ [15]. Two different values were used here: $\Gamma = 100 \text{ cm}^{-1}$ and $\Gamma = 5 \text{ cm}^{-1}$, which led to the two spectra shown in Fig. 1, corresponding to low and high resolution, respectively.

The Einstein coefficients for spontaneous emission have been calculated as [13, 14]:

$$A_{ab} = \frac{2 \omega_{ab}^3 \mu_{ab}^2}{3 \epsilon_o h c^3} = \frac{16 \pi^3 \mu_{ab}^2}{3 \epsilon_o h \lambda_{ab}^3}, \quad (3)$$

where ω_{ab} is the emission angular frequency, $\omega_{ab} = 2\pi c/\lambda_{ab}$, λ_{ab} is the emission wavelength, h is Planck's constant, c the velocity of light, and ϵ_o the permittivity of free space. If the values of ΔE_{ab} are expressed in cm^{-1} and those of μ_{ab} in au, this expression, for A_{ab} in ns^{-1} , becomes: $A_{ab} = 2.02608 \times 10^{-15} \Delta E_{ab}^3 \mu_{ab}^2$ (Ref. 13). In turn, the lifetime for spontaneous emission from state $|a \gamma_a\rangle$, τ , has been calculated as [13, 14]

$$\tau = 1 / \sum_{b < a} A_{ab}, \quad (4)$$

where $b < a$ means that the sum runs over all electronic states $|b\rangle$ lower in energy than the emitting $|a\gamma_a\rangle$ state.

The electronic structure calculations have been performed with the MOLCAS [16] and COLUMBUS [17] programs; the transition moments with EPCISO [18] and TRANSO [19] programs.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The results of the calculations are summarized in Table I and Fig. 1.

The luminescence spectrum of $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ (calculated as explained in Sec. II and presented in Fig. 1) consists of a series of broad, intense bands in the UV followed by broad and increasingly weaker bands in the visible and near infrared spectral range, which appear to be associated with emissions from the lowest $5f^16d(t_{2g})^1$ excited state, $1E_u$, to a number of levels of the $5f^2$ manifold. Two crystal levels of T_{1g}/T_{2g} symmetry can be approximately correlated with the free ion 3H_4 ground state: $1T_{1g}$ and $1T_{2g}$ (note that correlation of crystal levels with free ion levels is very uncertain for higher lying electronic states, as discussed in Ref. 5, and it will not be attempted); the calculated spectrum shows that the emission to the higher $1T_{2g}$ is much more intense than the emission to $1T_{1g}$ and is, actually, the most intense band in the whole emission spectrum. This intense band appears to be well separated from the next one of lower energy and includes the 0-0 (34200 cm^{-1}), 0-1, 0-2, and 0-3 lines in a progression of decreasing intensity, all of which should facilitate the experimental detection of the energy of its electronic origin and of the $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ vibrational frequency of $1T_{2g}$. Three emissions follow, with similar oscillator strengths, going down in energy (Table I and Fig. 1): the emissions to $2T_{2g}$ and $2T_{1g}$, whose a_{1g} progressions strongly overlap forming a band with two peaks in the low resolution spectrum, and the emission to $3T_{2g}$, which appears to be the last band with high intensity in the UV range (note that the oscillator strength of the $1E_u \rightarrow 3T_{1g}$ origin is comparatively much smaller). The emission bands occurring at lower energies are zoomed in the inset of Fig. 1. The most intense ones appear in the violet and blue; of them, the most prominent one, peaking at about 25000 cm^{-1} , results from the overlap of two almost degenerate electronic origins: $5T_{2g}$ and $5T_{1g}$, whose individual oscillator strengths amount 2–3.5% of that of the most intense band $1E_u \rightarrow 1T_{2g}$.

Also in Fig. 1 we have included the absorption spectrum calculated in Ref. 6 with

$\Gamma = 100 \text{ cm}^{-1}$ and $\Gamma = 5 \text{ cm}^{-1}$ (lower and higher resolution, respectively); the intensity of absorption and emission have been arbitrarily chosen so that the height of their maxima are similar. The comparison of the emission spectrum with the absorption spectrum shows a very large energy difference between the absorption and emission band maxima (Stokes shift) of around 6200 cm^{-1} ($40400 - 34200 \text{ cm}^{-1}$). This large Stokes Shift should result in low luminescence quenching due to reabsorption, which should favourably contribute to the emission quantum efficiency. Such a large Stokes shift is due to several factors: First, the selection rules applicable to the absorption spectrum rule out the excitation from the ground state $5f^2-1 A_{1g}$ to the lowest level of the $5f^16d(t_{2g})^1$ manifold, $1E_u$, which is reached only after non-radiative relaxation from a more excited level: In effect, the lowest and most intense $5f \rightarrow 6d$ absorption excites the sample into the $1T_{1u}$ level, some 1900 cm^{-1} above the bottom of the $5f^16d(t_{2g})^1$ manifold [6]; from this level, non-radiative relaxation to the lowest $5f^16d(t_{2g})^1-1E_u$ state can be expected to occur since there are no appreciable energy gaps between them [6]. Second, the electric dipole allowed emission of highest energy ($1E_u \rightarrow 1T_{1g}$) is found to have very low intensity, with oscillator strength -0.115×10^{-2} , only 4.1% of the most intense electronic origin $1E_u \rightarrow 1T_{2g}$. Third, the Cs_2GeF_6 crystal creates a very large crystal field splitting of the $5f^2 U^{4+}$ ion levels, in particular, of the 3H_4 free ion ground state, as it has been discussed in Ref. 5; as a consequence of this, the $1T_{2g}$ component is found at very high energy from the lowest component $1A_{1g}$ (4280 cm^{-1}).

Finally, let us turn to the calculation of kinetic parameters associated with the luminescence decay. Using the ΔE_{ab} and μ_{ab} values of Table I and Eqs. 3 and 4, the lifetime for spontaneous emission from $5f^2-1E_u$ comes out to be in the nanoseconds range: $\tau = 33 \text{ ns}$, as it is typical of $d \rightarrow f$ emission lifetimes.

In order to estimate the precision of our results, we can resort to previous comparisons between calculated and experimental spectra in the same and related systems. The same methods as the ones used here have been applied to the calculation of the $5f^2 \rightarrow 5f^2$ absorption spectrum of $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{U}^{4+}$ (Ref. 20) and of the $5f^2 \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1$ absorption spectrum of $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ (Ref. 6). The errors of the $5f^2$ energy levels of $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6:\text{U}^{4+}$ have been estimated from comparison with experimental data available (see Ref. 20 and references therein); they have been found to lead to systematic overestimations that grow with energy from 400 to 1500 cm^{-1} [20]. Also, from the comparison of the calculated and experimental absorption spectra [6], the energy of the $5f^16d(t_{2g})^1$ manifold has been found to be calculated

some 2500 cm^{-1} too high with respect to the $5f^2$ ground state in $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$. Combining these conclusions together, it is reasonable to expect that the errors of the calculated emission bands have an upperbound of about 2500 cm^{-1} . Consequently, an auxiliary energy scale has been plotted in Fig. 1 which is shifted by -2500 cm^{-1} . As to the emission lifetime calculated here, the value obtained for $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$, 33 ns, seems to be in good agreement with the experimental value obtained for the spontaneous $5f^16d^1 \rightarrow 5f^2$ emission of U^{4+} in LiYF_4 : 17 ns (Ref. 8; its larger value is consistent with the fact that emission selection rules are more restrictive in the neutral, octahedral $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:(\text{UF}_6)^{2-}$ defects (see Eq. 4).

IV. CONCLUSIONS

Ab initio calculations on the $(\text{UF}_6)^{2-}$ cluster embedded in Cs_2GeF_6 , including AIMP embedding, 68 valence electron correlation, and relativistic effects up to spin-orbit coupling have been done to compute the emission spectrum of U^{4+} in Cs_2GeF_6 crystals. The intensity profile of the emission spectrum has been built as the sum of single-origin a_{1g} progressions of all electric dipole allowed electronic transitions after normalization to their respective oscillator strengths. The calculated luminescence spectrum consists of a series of broad, intense bands in the UV followed by broad and increasingly weaker bands in the visible and near infrared spectral range, which appear to be associated with emissions from the lowest $5f^16d(t_{2g})^1$ excited state, $1E_u$, to a number of levels of the $5f^2$ manifold. The most intense band, peaking at 34200 cm^{-1} , is associated with emission to the fourth and highest component of the 3H_4 U^{4+} ground state, the $1T_{2g}$ crystal level. The Stokes shift with respect to the most intense absorption band is calculated to be about 6200 cm^{-1} . This very large Stokes Shift should result in low luminescence quenching due to reabsorption, which should favourably contribute to the emission quantum efficiency. The Einstein coefficients for spontaneous emissions have also been calculated and, from them, the emission lifetime, which comes out to be in the nanoseconds range: 33 ns. Altogether, the theoretical results point out the $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ crystals as potential UV solid state lasers and, therefore, as interesting targets for experimental study.

V. ACKNOWLEDGEMENTS

This research was supported in part by Ministerio de Educación y Ciencia, Spain, under contract CTQ2005-08550. B.O. acknowledges an FPI fellowship from Ministerio de Ciencia y Tecnología, Spain.

-
- [1] L. Seijo and Z. Barandiarán, in *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*, edited by J. Leszczyński (World Scientific, Singapore, 1999), vol. 4, p. 55.
 - [2] Z. Barandiarán and L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **89**, 5739 (1988).
 - [3] L. Seijo and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **115**, 5554 (2001).
 - [4] L. Seijo and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **118**, 5335 (2003).
 - [5] B. Ordejón, L. Seijo, and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **123**, 204502 (2005).
 - [6] B. Ordejón, M. Karbowiak, L. Seijo and Z. Barandiarán, *J. Chem. Phys.* **125**, 074511 (2006).
 - [7] S. Kück, I. Sokólska, M. Henke, M. Döring and T. Scheffler, *J. Lumin.* **102**, 176 (2003).
 - [8] S. V. Godbole, A. G. Page, Sangeeta, S. C. Sabharwal, J. Y. Gesland, and M. D. Sastry, *J. Lumin.* **93**, 213 (2001).
 - [9] Sangeeta, S. C. Sabharwal, and J. Y. Gesland, *J. Lumin.* **93**, 167 (2001).
 - [10] N. Yu. Kirikova, M. Kirm, J. C. Krupa, V. N. Makhov, G. Zimmerer, and J. Y. Gesland, *J. Lumin.* **97**, 174 (2002).
 - [11] M. Kirm, J. C. Krupa, V. N. Makhov, E. Neodin, G. Zimmerer, and J. Y. Gesland, *J. Lumin.* **104**, 85 (2003).
 - [12] S. V. Godbole, A. C.-H. Lu and A. G. Page, *Radiat. Meas.* **37**, 621 (2003).
 - [13] J. Oddershede, *Phys. Scr.* **20**, 587 (1979).
 - [14] R. C. Hilborn, *Am. J. Phys.* **50**, 982 (1982).
 - [15] E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **62**, 1544 (1975).
 - [16] G. Karlström, R. Lindh, P. A. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P. O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, and L. Seijo, *Comput. Mater. Sci.* **28**, 22 (2003).
 - [17] COLUMBUS suite of programs, R. M. Pitzer (principal author). See: A. H. H. Chang and R. M. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 2500 (1989).
 - [18] V. Vallet, L. Maron, C. Teichtel, and J.-P. Flament, *J. Chem. Phys.* **113**, 1391 (2000).

- [19] TRANSO is a companion program to EPCISO [18] computing observables and transition matrix elements for spin-orbit free and spin-orbit states.
- [20] Z. Barandiarán and L. Seijo, J. Chem. Phys. **118**, 7439 (2003).

TABLE I: Results of the *ab initio* calculation on the $(\text{UF}_6)^{2-}$ cluster embedded in Cs_2GeF_6 , including AIMP embedding, 68 valence electron correlation, and relativistic effects up to spin-orbit coupling. R_e : U–F bond distance in Å; $\bar{\nu}_{a_{1g}}$: totally symmetric vibrational frequency, in cm^{-1} ; T_e : minimum-to-minimum energy difference, in cm^{-1} ; ΔE_{ab} : transition energy at the (fixed) geometry of the initial state, in cm^{-1} ; f_{ab} : oscillator strength; μ_{ab}^2 : electric dipole transition moment (Eq. 2), in atomic units.

$5f^2\text{-i}\Gamma_g^a$	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	absorption from $5f^2\text{-}1A_{1g}$		emission from $5f^16d^1\text{-}1E_u$		
			T_e^b	$-T_e^c$	$-\Delta E_{ab}^{d\ e}$	$-f_{ab}\times 10^2^e$	$\mu_{ab}^2^e$
1 T_{1g}	2.168	563	1747	36772	35899	0.115	0.010554
1 T_{2g}	2.172	555	4280	34239	33136	2.769	0.275556
2 T_{2g}	2.168	565	6943	31576	30601	0.551	0.059334
2 T_{1g}	2.168	556	7840	30679	29511	0.376	0.042070
3 T_{1g}	2.170	571	8758	29761	28873	0.052	0.005936
3 T_{2g}	2.178	562	9593	28926	27248	0.432	0.052196
4 T_{2g}	2.172	560	12080	26439	25079	0.048	0.006331
4 T_{1g}	2.174	560	12280	26239	24137	0.014	0.001974
5 T_{2g}	2.172	568	13352	25167	23697	0.061	0.008446
5 T_{1g}	2.178	565	13501	25018	22444	0.097	0.014072
6 T_{2g}	2.178	562	15050	23469	20628	0.002	0.000361
6 T_{1g}	2.175	552	16721	21798	18914	0.052	0.009031
7 T_{2g}	2.179	554	17353	21166	18730	0.001	0.000232
8 T_{2g}	2.173	565	19055	19464	16817	0.039	0.007789
7 T_{1g}	2.177	567	19417	19102	15088	0.000	0.000120
9 T_{2g}	2.173	561	20808	17711	13228	0.002	0.000451
8 T_{1g}	2.176	562	24146	14373	12844	0.006	0.001768
10 T_{2g}	2.172	568	24640	13879	8613	0.007	0.002618
9 T_{1g}	2.180	570	25125	13394	7777	0.006	0.002672
11 T_{2g}	2.178	569	27525	10994	7765	0.015	0.006336
12 T_{2g}	2.185	563	31566	6953	417	0.000	0.001187
$5f^16d^1\text{-i}\Gamma_u^f$							
$1E_u$	2.147	559	38519				

^aIn O_h site symmetry, only i T_{1g} and i T_{2g} states lead to electric dipole allowed emissions from $1E_u$.

^bRelative to the ground state $1A_{1g}$.

^cRelative to the excited state $1E_u$.

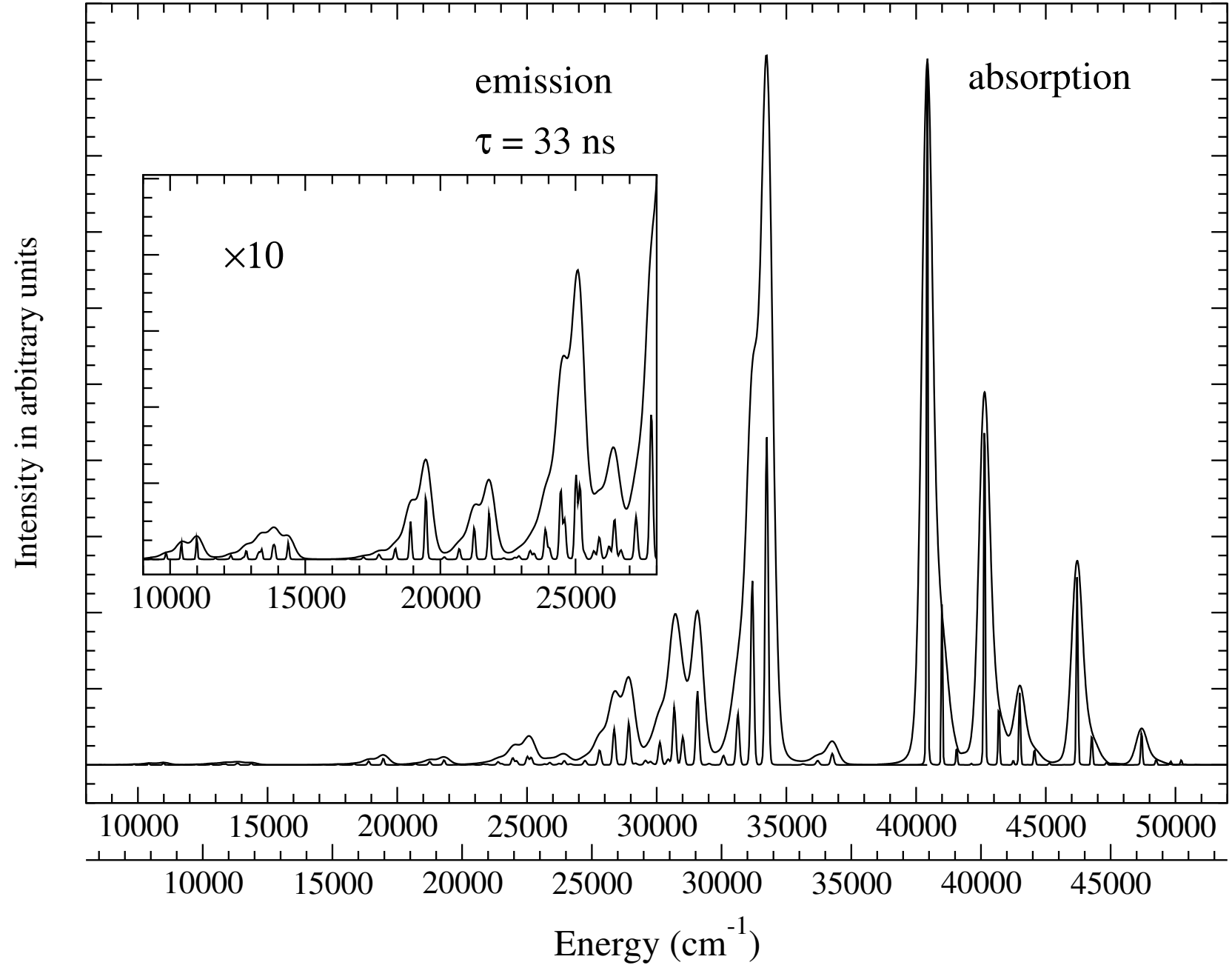
^d $\Delta E_{ab} = E[b;R_e(a)] - E[a;R_e(a)]$.

^eCalculated at the equilibrium distance of the $1E_u$ excited state: 2.147 Å.

^fReference 6

FIG. 1: Calculated emission (this work) and absorption (Ref. 6) spectra of $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ obtained using relativistic AIMP embedded cluster results and different values for the line broadening parameter (100 and 5 cm^{-1} in the low and high resolution spectra, respectively). An auxiliary energy scale, shifted -2500 cm^{-1} is also plotted (lowest in the figure). See text for details.

Figure



Geometry and electronic structure of impurity-trapped excitons in $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ crystals. The $5f^17s^1$ manifold.

Belén Ordejón,¹ Luis Seijo,^{1,2} and Zoila Barandiarán^{1,2,*}

¹*Departamento de Química, C-XIV,*

Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

²*Instituto Universitario de Ciencia de Materiales Nicolás Cabrera,*

Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain

(Dated: March 2, 2007)

Abstract

Excitons trapped at impurity centers in highly ionic crystals were first described by McClure and Pédrini [Phys. Rev. **B** 32, 8465 (1985)] as excited states consisting of a bound electron-hole pair with the hole localized on the impurity and the electron on nearby lattice sites, and a very short impurity-ligand bond length. In this work we present a detailed microscopic characterization of impurity-trapped excitons in U^{4+} -doped Cs_2GeF_6 . Their electronic structure has been studied by means of relativistic *ab initio* model potential (AIMP) embedded cluster calculations on $(\text{UF}_6)^{2-}$ and $(\text{UF}_6\text{Cs}_8)^{6+}$ clusters embedded in Cs_2GeF_6 , in combination with correlation methods based on multireference wavefunctions. The local geometry of the impurity-trapped excitons, their potential energy curves, and their multielectronic wavefunctions, have been obtained as direct, non-empirical results of the methods. The calculated excited states appear to be significantly delocalized outside the UF_6 volume and their U–F bond length turns out to be very short, closer to that of a pentavalent uranium defect than to that of a tetravalent uranium defect. The wavefunctions of these excited states show a dominant U $5f^17s^1$ configuration character. This result has never been anticipated by simpler models and reveals the unprecedented ability of diffuse orbitals of f-element impurities to act as electron traps in ionic crystals.

I. INTRODUCTION

A way to transform an insulator into an optically active and often useful luminescent device is to dope it with f -element ions. The luminescent properties of the activated solid are related to the $f^N \rightarrow f^N$ and $f^{N-1}d^1 \rightarrow f^N$ electronic transitions of the impurity (the so-called localized transitions¹), but not only. Also important is a less common type of transitions, which was first described by McClure and Pédrini¹ as that in which an electron occupying an impurity state moves to lattice states. An excited state of this kind was recognized in Yb²⁺-doped SrF₂ and was called an “impurity-trapped exciton” by McClure and Pédrini; it was shown to be responsible for the anomalous emission observed in that crystal. Quoting the authors, an impurity-trapped exciton consists of a bound electron-hole pair with the hole localized on the impurity and the electron on the nearby lattice sites.¹ They describe it further, in the SrF₂:Yb²⁺ case, by proposing that the hole is produced on the Yb²⁺ impurity site as the excited electron is delocalized outside the YbF₈ cluster, over the 12 next Sr²⁺ neighbours. This charge spill allows the fluorine ligands to come closer to the effective Yb³⁺ impurity, which makes the Yb–F bond length closer to an (YbF₈)⁵⁻ defect.¹ Following the work of McClure and Pédrini, impurity-trapped excitons have been recognized in a number of wide band gap hosts activated by lanthanide ions and have been found to have a significant role in their luminescence properties (cf. Ref. 2 for a recent review of charge exchange processes in rare earth doped insulating materials). In some cases, like that of Yb²⁺-doped SrF₂, the impurity-trapped excitons are supposed to lie below $f^{N-1}d^1$ impurity states and are held responsible for anomalous emissions like that of SrF₂:Yb²⁺, which are characterized by a very large Stokes shift relative to the localized $f^N \rightarrow f^{N-1}d^1$ excitation.² In some other cases, they are supposed to lie above $f^{N-1}d^1$ levels playing a significant role in the dynamics of the electron delocalization from the excited $f^{N-1}d^1$ levels, which leads to ionization and affects their luminescence efficiency.^{3,4} What all these cases have in common is the existence of impurity-trapped excitons postulated in order to account for peculiar spectral features of the activated insulators that cannot be ascribed to the f^N or $f^{N-1}d^1$ manifolds alone. However, the microscopic description of impurity-trapped excitons has been quite vague, so far, in terms of “bound electron-hole pairs”, with little description of the nature of the electron state. The characterization of the electronic structure of impurity-trapped excitons is, therefore, a fundamental question.

In this work we present a detailed microscopic characterization of impurity-trapped excitons in U^{4+} -doped Cs_2GeF_6 crystals. Their electronic structure has been calculated using the relativistic *ab initio* model potential (AIMP) embedded cluster method^{5,6} in combination with correlation methods based on multireference wavefunctions.^{7–11} These methods give, as direct, non-empirical results, the local geometry of the impurity-trapped excitons, their potential energy surfaces, and their multielectronic wavefunctions. The two main microscopic characteristics of impurity-trapped excitons, as envisaged by McClure and Pédrini,¹ are shown by the calculated excited states: (i) their electronic density appears to be significantly delocalized outside the UF_6 volume and (ii) their U–F bond length turns out to be very short, closer to that of pentavalent uranium defects than to that of tetravalent uranium defects. These excited states are grouped in a rich manifold with wavefunctions that show a dominant $\text{U } 5f^17s^1$ configuration character. This result has never been anticipated by simpler models and reveals the unprecedented ability of diffuse orbitals of f-element impurities to act as electron traps in ionic crystals.

II. THE ELECTRONIC STRUCTURE OF $5f^17s^1$ U-TRAPPED EXCITONS.

A number of applications on lanthanide and actinide ions in solids have revealed the adequacy of the relativistic *ab initio* model potential (AIMP) embedded cluster method,^{5,6} in combination with correlation methods based on multireference wavefunctions,^{7–11} as an acceptable methodological framework which allows for the calculation of the local structure around an *f*-element impurity and its so-called *f–f* and *f–d* transitions in ionic crystals. Acceptable compromises between feasibility of the calculations and accuracy of the results have allowed to set reasonable “standard” choices for cluster size, molecular basis sets needed for the molecular orbital expansions, and active spaces that define the multiconfigurational set upon which correlated wavefunctions are built. These methods and standards have been recently applied to the calculation of the structure and $5f^2\text{--}5f^2$ and $5f^2\text{--}5f^16d(t_{2g})^1$ transitions of $\text{Cs}_2\text{GeF}_6\text{:U}^{4+}$.^{12–14} In this context, in Ref. 13, where the goal was to calculate and measure the $5f^2\text{--}5f^16d^1$ absorption spectrum, excited states with main $5f^17s^1$ configuration were obtained that had not been anticipated and had not appeared, at comparable energies, in similar systems like $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6\text{:U}^{3+}$ and $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6\text{:U}^{4+}$ (Refs. 15, and 16, respectively). The $5f^17s^1$ levels were found at energies higher than the $5f^16d(t_{2g})^1$ states and lower than

the $5f^16d(e_g)^1$ states (these two latter manifolds correspond to the splitting of the $5f^16d^1$ manifold in the octahedral field experienced by the $6d$ orbitals at the U site). Inspection of their local geometry and wavefunctions revealed shorter bond lengths and significantly more diffuse wavefunctions than those of the $5f^2$ and $5f^16d(t_{2g})^1$ manifolds, which suggested, on the one hand, their impurity-trapped exciton character, and, on the other hand, the need to question the validity of the standard choices of cluster size, molecular basis set, and active space definitions for the calculation of their electronic structure.

In this work we have explored extensions of the standard choices referred to above so as to ensure acceptable convergence on the energies and wavefunctions of the $5f^17s^1$ states. The results of this investigation are presented and discussed in Sec. II A where it is shown that large energy stabilizations are obtained as the $5f^17s^1$ wavefunctions are allowed to delocalize. The electronic structure of the $5f^17s^1$ states, calculated using the new standards, is presented in Sections II B – II D where the impurity-trapped exciton nature of these excited states is discussed. We address basic questions such as why the $5f^17s^1$ states can be identified with the excited states McClure and Pédrini called impurity-trapped excitons; whether they are impurity states or conduction band states; where does the excited electron density reside; when and why diffuse orbitals of f -elements can be expected to act as electron traps.

A. Delocalization and energy stabilization

We have investigated the effects of enlarging the cluster size from the usual choice (impurity + first neighbours) $(\text{UF}_6)^{2-}$ to $(\text{UF}_6\text{Cs}_8)^{6+}$, which includes the next 8 Cs^+ cations located at the $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ crystal sites, forming a cube around the UF_6 octahedron. Whereas in the new cluster the electronic structure of the Cs^+ cations has been kept frozen and represented by the same AIMP that were used when these centers were part of the embedding in the $(\text{UF}_6)^{2-}$ embedded cluster calculations, empty Cs 6s orbitals are now provided which become available for the cluster wavefunction expansions. The role of the new empty Cs 6s orbitals is twofold: On the one hand, the new atomic functions allow the cluster molecular orbitals to delocalize towards the Cs^+ sites. On the other hand, they allow to enlarge the reference configurational space with new configurations of the type U $5f^1$ Cs $6s^1$, which would correspond to McClure’s suggestion that the excited electron could be delocalized over the impurity’s second neighbours.¹

For these purposes, we obtained a $6s$ atomic orbital from a valence electron Hartree-Fock calculation on the $6s^1\text{-}^2S$ state of Cs using the $13s$ primitive Gaussian basis functions from Ref. 17 fully uncontracted; the Cs^+ frozen orbitals were represented by the Cs^+ AIMP used as embedding potential.¹³ This $6s$ atomic orbital, together with the $5p$ orbitals of Cs^+ constitute the minimal $[1s]$ and $[1s1p]$ basis sets of Table I. The role of the $5p$ orbital in the basis set is to allow the molecular orbitals to be orthogonal to the Cs $5p$ frozen orbitals.⁶ Single to quintuple splitting of the $6s$ orbital (bases $[2s1p]$ to $[6s1p]$) and addition of one p -type polarization function from Ref. 18 (bases $[2s2p]$, $[3s2p]$) lead to the other bases of Table I.

The effects of the Cs atomic functions on the transition energies to representative electronic states of the $5f^16d(t_{2g})^1$, $5f^17s^1$, and $5f^16d(e_g)^1$ manifolds are presented in Table I. All the results have been obtained with spin-orbit free, state-average complete active space self-consistent field (SA-CASSCF)⁷ embedded cluster calculations, keeping the same active space as in Ref. 13, which generates all the configurations resulting from distributing the two open-shell electrons in 13 active molecular orbitals of symmetry a_{2u} , t_{1u} , t_{2u} , t_{2g} , e_g , and a_{1g} , whose main character turns out to be U $5f$, $6d$, and $7s$, respectively; these calculations are referred to as CASSCF($5f,6d,7s$).

The results presented in Table I indicate that the effects of the added functions on the transition energies are negligible for the states of the $5f^16d(t_{2g})^1$ and $5f^16d(e_g)^1$ manifolds and large for the state representative of the $5f^17s^1$ manifold. Given that the Cs basis functions added enable the molecular orbitals to transfer electronic density towards the Cs sites, these results indicate the relatively delocalized nature of the $5f^17s^1$ states. Furthermore, they show that the delocalization of the $5f^17s^1$ wavefunctions produces a large energy stabilization (by some 5000 cm^{-1}). The results of the $[6s1p]$ basis set appear to be reasonably converged and, therefore, this basis set is our choice for the calculation of the electronic structure of the whole $5f^17s^1$ and $5f^16d(e_g)^1$ manifolds presented in this paper, in the following Subsections.

We have checked other two possible extensions of the molecular basis set. We have supplemented the Cs $[3s1p]$ basis set with one extra s -type Gaussian function on the U basis set, which leads to an U $[7s5p6d4f1g]$ basis. Given that the smallest exponent of the s -type Gaussian functions of the standard U basis set is 0.026560343, the values $\zeta_s=0.01$ and 0.005 should allow the $7s$ orbital to be more diffuse, if needed. The results showed negligible

effects on the test transition energies and, consequently, this addition was not kept later on. The same is true for the effects of extending the standard molecular basis set with five s -type Gaussian functions contracted as $[1s]$, located at the $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ interstitial sites, which have been arbitrarily taken as the $2s$ atomic orbital of the ion embedded in Cs_2GeF_6 . Their effects on the transition energies investigated was negligible.

As commented above, McClure and Pedrini¹ suggested that the Yb-trapped exciton in $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{2+}$ is formed by a hole produced on the Yb^{2+} impurity site and an excited electron which is delocalized outside the YbF_8 cluster, over the 12 next Sr^{2+} neighbours. The equivalent description for $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$ suggests a hole produced on the U^{4+} ions and an excited electron which is delocalized outside the UF_6 cluster, over the 8 next Cs^+ neighbours. A possible way to include this in the calculations is to enable the incorporation of the empty molecular orbitals of main character Cs $6s$ to the active space by adding one set of a_{1g} , t_{2g} , a_{2u} , and t_{1u} empty orbitals to the CAS. The new CASSCF calculations could be labeled CASSCF($\text{U } 5f, 6d, 7s$; Cs $6s$). In this way, excited states with main configuration $\text{U } 5f^1\text{Cs } 6s^1$ can show up in the wavefunction and energy calculations at the CASSCF level and beyond. We performed this type of calculations using the U $[6s5p6d4f1g]$, F $[3s4p1d]$, Cs $[3s1p]$ basis set. The results reveal that, when they appear, their energies are much higher than those of the states of main configuration $5f^17s^1$ and $5f^16d(e_g)^1$.

B. Charge leak across the UF_6 boundaries.

The results presented in Sec. II A describe, in part, the extent of delocalization of the $5f^17s^1$ states. On the one hand, they show the delocalization of the $5f^17s^1$ wavefunctions, since the orbital mixing with Cs basis functions enables some charge leak towards the Cs sites; furthermore, they indicate that the charge leak produces a large energy stabilization. On the other hand, the results also show that the excited electron is not completely transferred to the Cs cations since this type of excited state occurs at much higher energies. Roughly speaking, it can be said that the excited electron is very delocalized, but is closer to the impurity than it has been expected. In Fig. 1 we show, more precisely, the extent of delocalization through the plots of the molecular natural orbital of main character $7s$ of the $5f^17s^1-2^3A_{2u}$ state [plots (a) and (b)] calculated close to its equilibrium distance. Plot (a) shows the equatorial plane of the UF_6 octahedron. Plot (b) shows the plane perpendicular

to the (110) axis. Plot (c) shows the $7s$ atomic orbital calculated in the $5f^1 7s^1 - ^3F$ excited state of the free U^{4+} ion; F labels have been plotted at the coordinates where F atoms appear in the equatorial plot (a) to facilitate comparisons. Plots (d) to (f) are equatorial plots of the molecular natural orbitals of main character $5f(t_{1u})$, $6d(t_{2g})$, and $6d(e_g)$, of $5f^2 - ^1^3T_{1g}$, $5f^1 6d(t_{2g})^1 - ^1^3T_{1u}$, and $5f^1 6d(e_g)^1 - ^5^3T_{1u}$ states, respectively, calculated close to their equilibrium geometries. These are also auxiliary plots.

The delocalized nature of the $7s$ molecular orbital can be clearly concluded from Fig. 1 by comparing the plots (a) and (b) with the $7s$ atomic orbital in (c), and the plot (a) with the molecular orbitals $5f(t_{1u})$, $6d(t_{2g})$, and $6d(e_g)$ plotted in (d)–(e) (all of them in the equatorial plane). The radial extent of the $7s$ molecular orbital is larger and there is a considerable charge leak across the UF_6 faces, beyond the maxima observed in the (111) directions, pointing towards the Cs sites. The depletion of charge from the UF_6 interior is quite evident. It is also clear that the charge delocalization occurs in such a way that proximity to the fluorines is avoided.

This picture, together with the energy stabilization observed in Sec. II A, suggest the following balance of interactions: When one $5f$ electron is excited to a very diffuse impurity orbital (like the U $7s$ atomic orbital of Fig. 1, c) in the small hexafluoride cage, strong electron-electron repulsions occur that can be reduced by a charge spill like that observed in Fig. 1, (a) and (b), withdrawing charge from the cluster interior. In fact, as soon as the wavefunction is given the flexibility to give charge away, through the use of Cs basis functions, it results in large energy stabilizations, as observed in Table I. It should be noted that, in this balance of interactions, the size of the cage formed by the ligands, relative to the extent of the diffuse atomic orbital to which the electron is excited is a key issue. In effect, previous work on $Cs_2ZrCl_6:U^{4+}$ (Ref. 16) and work in progress in our laboratory indicates that larger ligand cages, like the UCl_6 cage, seem to be able to allocate the U $7s$ electron without significant charge spill, that is, allowing the $7s$ electron charge to stay essentially within the cluster, like regular local states of an f element impurity do [Fig. 1, (d) to (f)].

Yet, as mentioned above, the depletion of charge from the UF_6 volume observed in the $5f^1 7s^1$ states of $Cs_2GeF_6:U^{4+}$ is limited. This is observed in Fig. 1, it is suggested by the convergence of the energy stabilizations of Table I, and it is indicated by the very high energy corresponding to $U5f^1 Cs6s^1$ states. This can be taken as an indication that the excited states under study, although delocalized, can still be considered impurity states

rather than conduction band states. In this sense the term “impurity-trapped” seems to be appropriate.

C. Potential energy surfaces: Bond length shrinkage.

The calculated potential energy curves of the UF_6 breathing mode and the spectroscopic parameters [bond lengths, R_e ; totally symmetric vibrational frequencies, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$; and minimum-to-minimum energy differences, T_e] of the $5f^2$, $5f^16d(t_{2g})^1$ $5f^17s^1$, and $5f^16d(e_g)^1$ manifolds are presented in Fig. 2 and Tables II and III. The results without spin-orbit are presented in Fig. 2, on the left, and in Table II; they allow us to deduce the effects of dynamic electron correlation by comparison of CASSCF($5f,6d,7s$) results, which do not include dynamic correlation, with multi-state complete active space second order perturbation calculations, MS-CASPT2(F48,U20),^{8–11} which include dynamic correlation associated with 68 valence electrons occupying molecular orbitals of main character F $2s$, $2p$ and U $5d$, $6s$, $6p$, $5f$, and $6d$. Only the latter have been plotted in Fig. 2. At this same level, the potential energy curves of the $5f^1$ states of pentavalent uranium defects have been calculated and are shown on the left and upper part in Fig. 2. Results including dynamic correlation and spin-orbit effects (obtained in a second, spin-dependent step, where double-group spin-orbit configuration interaction (CI) calculations using the spin-free-state-shifted Wood-Boring AIMP Hamiltonian^{6,19,20} are performed), appear in Fig. 2, on the right, and in Table III. In all cases, the Cs_2GeF_6 host effects have been included in the calculations using the AIMP approximation.^{5,6} The results of the $5f^2$ and $5f^16d(t_{2g})^1$ manifolds have been obtained in Refs. 12 and 13, respectively; we show here their potential energy curves to favour direct comparisons. Those of the $5f^17s^1$ and $5f^16d(e_g)^1$ manifolds have been obtained here and use the extended cluster size and basis set described in Sec. II A. More details of the methods and the calculations are given in Refs. 12 and 13, and references therein.

The potential energy curves plotted on the left of Fig. 2 show that the bond lengths of the $5f^17s^1$ states (average value: 2.10 ± 0.01 Å) are significantly shorter than the bond lengths of the $5f^2$ manifold (average value: 2.174 ± 0.008 Å, at the same level of calculation) and become significantly closer to the equilibrium distances of the $5f^1$ states of the pentavalent uranium defect $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:(\text{UF}_6)^{-1}$ (average value: 2.068 ± 0.010 Å). Spin-orbit coupling keeps essentially the same picture (Fig. 2, right). This bond length shortening goes together with

the depletion of electronic charge from the interior of the UF_6 volume observed on these states and discussed above, which suggests that the bond shrinkage is a consequence of the electronic charge delocalization across the UF_6 boundaries. These results support the bond shrinkage assumption of McClure and Pédrini on impurity-trapped excitons as a consequence of the hole created at the impurity site.¹

Also significant is the increase of the values of the totally symmetric vibrational frequencies ($\bar{\nu}_{a_{1g}}$) of the $5f^17s^1$ states compared with the values for the states in the other manifolds (Tables II and III, and Refs 12 and 13). This increase is consistent with a higher oxidation state on the uranium impurity on the $5f^17s^1$ states. As a matter of fact, at the MS-CASPT2 level of methodology, the $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ value obtained for the $5f^1$ states of the pentavalent uranium embedded cluster $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:(\text{UF}_6)^{-1}$ averages 652 cm^{-1} , noticeably close to the average value 605 ± 43 over the $5f^17s^1$ manifold (Table II). These results are an additional indication of charge delocalization away from the impurity site, on the line of McClure and Pédrini impurity-trapped exciton model.¹

Finally, it is interesting to observe the packing of the $5f^17s^1$ energy levels close to their equilibrium distance, where the interconfigurational interactions do not perturb significantly the shape of the calculated potential energy curves [see $5f^17s^1$ potential energy curves in Fig. 2, close to the energy minima, and the values of minimum-to-minimum energy differences (T_e) collected in Tables II and III]. Without spin-orbit, a 3-level structure is observed corresponding to $^3,^1A_{2u}$, $^3,^1T_{2u}$, and $^3,^1T_{1u}$ states; the energy difference between the high and low spin states is smaller than 370 cm^{-1} . When spin-orbit coupling is included, a 5-level grouping is revealed, instead, corresponding to states collected under the labels $E_{2u}[5/2(^2F)]$, $G_u[5/2(^2F)]$, $E'_{2u}[7/2(^2F)]$, $G'_u[7/2(^2F)]$, and $E_{1u}[7/2(^2F)]$; the energy differences between sublevels are found to be smaller than 600 cm^{-1} . The 3-level structure corresponds to the octahedral crystal field splitting of a $5f$ shell. Analogously, the 5-level structure corresponds to the crystal field splitting of the $5f_{5/2}$, $5f_{7/2}$ spinors. These two energy packings suggest very small $5f$ – $7s$ electronic interactions, which amount a few hundreds of wavenumbers. They indicate that the $5f$ and $7s$ electronic densities are far apart. This is yet another way in which the results of the calculations express the delocalization of the $7s$ electron.

Altogether, the results presented in this and the previous Subsections support the identification of the $5f^17s^1$ states as U-trapped excitons.

D. Spectroscopic properties of the $5f^17s^1$ U-trapped excitons

The oscillator strengths of the only electric dipole allowed absorptions, $5f^2-1A_{1g} \rightarrow 5f^17s^1-iT_{1u}$, calculated using the spin-orbit wavefunctions at the equilibrium distance of the ground state 2.165 Å (Table III), are found to be much smaller than the oscillator strength of the most intense $5f^2-1A_{1g} \rightarrow 5f^16d(t_{2g})^1-1T_{1u}$ transition, 6.55×10^{-2} (Ref. 13). This small value (consistent with the atomic selection rule applicable to transitions with $|\Delta l| > 1$) should make it very difficult to detect the $5f^17s^1$ excitons in absorption spectra. They cannot be expected to emit either given the overlap between the $5f^17s^1$ manifold and the higher $5f^16d(t_{2g})^1$ states (see Fig. 2), which should result in very efficient non-radiative decay down to the lowest $5f^16d(t_{2g})^1$ state. However, this efficient non-radiative decay should favour their detection in excitation spectra where emission from the lowest $5f^16d(t_{2g})^1-1E_u$ state is monitored. On the other hand, impurity-trapped excitons lying above the lowest $f^{N-1}d^1$ states and below the conduction band have been detected through temperature and spectrally resolved photoconductivity studies which allow to deduce the energy difference between the impurity-trapped excitons and the conduction band edge.³ Analogous research could result in detection of the $5f^17s^1$ excitons in $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$.

The results of the higher $5f^16d(e_g)^1$ manifold are also presented in Fig. 2 and Tables II and Table III. Their configurational interaction with $5f^17s^1$ states at long U-F distances is quite large, which perturbs the shape of their potential energy curves due to avoided crossings, and affects their equilibrium structure, as it can be seen in Fig. 2 and on the dispersion of the values of R_e and $\bar{\nu}_{a_{1g}}$ across the manifold.

III. CONCLUSIONS

Relativistic *ab initio* model potential calculations on the $(\text{UF}_6)^{2-}$ and $(\text{UF}_6\text{Cs}_8)^{6+}$ clusters, which include the quantum mechanical embedding effects of the Cs_2GeF_6 host, non-dynamical and dynamical correlation of 68 cluster valence electrons, and relativistic effects up to a spin-orbit coupling level, have been done to compute the wavefunctions and energies of excited states of U^{4+} impurities lying above the $5f^16d(t_{2g})^1$ excited manifold. A set of states of main configuration U $5f^17s^1$ has been found from 63500 to 79000 cm^{-1} that

can be identified with the impurity-trapped excitons proposed by McClure and Pédrini¹ in similar materials. Their wavefunctions are very diffuse, extending beyond the unit made by the U^{4+} impurity and its first coordination shell of six fluoride ions, and the U–F bond lengths are very short. The delocalized nature of the excited electron is shown by the results in different ways: A significant orbital mixing between U $7s$ and the second neighbour Cs $6s$ is observed which strongly stabilizes the energy of these states whereas it does not affect the wavefunctions and energies of the lower $5f^2$ and $5f^16d(t_{2g})^1$, and higher $5f^16d(e_g)^1$ manifolds. As a result of this charge delocalization, the bond lengths and breathing mode vibrational frequencies become closer to the ones of U(V) defects than to U(IV) defects, and the energy levels appear to be grouped according to a 3-level structure, without spin-orbit, and a 5-level structure, with spin-orbit, which corresponds to a $5f$ electron in an octahedral field, interacting very little with a $7s$ electron whose electronic density is well separated. The results presented in this paper suggest that as one $5f$ electron is excited to the very diffuse U $7s$ orbital, which strongly overlaps the electronic density of the small hexafluoride cage, strong electron-electron repulsions occur that provoke a significant charge spill towards the second neighbour Cs sites, withdrawing charge from the cluster interior, and allowing for the bond length shrinkage, all of which leads to the formation of impurity-trapped exciton states. Therefore, the size of the repulsive ligands cage, relative to the extent of the diffuse atomic orbital of the impurity, seems to be a driving force for charge spill (small repulsive cage) and formation of an excitonic state or, on the contrary, for the formation of a very high energy local state (large, repulsive cage) whose electron density may still stay within the cluster volume. This explains why in crystals like $Cs_2ZrCl_6:U^{4+}$ (Ref. 16) and $Cs_2NaYCl_6:U^{3+}$ (Ref. 15), with larger hexachloride cages, $5f^17s^1$ excited states appear at higher energies and their electronic structure does not show impurity-trapped exciton characteristics (delocalized density, impurity–ligand bond lengths close to the ionized defect).

Acknowledgments

This research was supported in part by Ministerio de Educación y Ciencia, Spain, under contract CTQ2005-08550. B.O. acknowledges an FPI fellowship from Ministerio de Edu-

- * Corresponding author; Electronic address: zoila.barandiaran@uam.es
- ¹ D. S. McClure and C. Pédrini, Phys. Rev. B **32**, 8465 (1985).
- ² C. Pédrini, Phys. Stat. Sol. A **202**, 185 (2005).
- ³ E. van der Kolk, S. A. Basun, G. F. Imbusch and W. M. Yen, Appl. Phys. Lett. **83**, 1740 (2003).
- ⁴ E. van der Kolk, P. Dorenbos, J. T. M. de Haas and C. W. E. van Eijk, Phys. Rev. B **71**, 045121 (2005).
- ⁵ Z. Barandiarán and L. Seijo, J. Chem. Phys. **89**, 5739 (1988).
- ⁶ L. Seijo and Z. Barandiarán, in *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*, edited by J. Leszczyński (World Scientific, Singapore, 1999), vol. 4, p. 55.
- ⁷ B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn, Chem. Phys. **48**, 157 (1980); P. E. M. Siegbahn, A. Heiberg, J. Almlöf, and B. O. Roos, J. Chem. Phys. **74**, 2384 (1981); P. Siegbahn, A. Heiberg, B. Roos, and B. Levy, Phys. Scr. **21**, 323 (1980).
- ⁸ K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, J. Phys. Chem. **94**, 5483 (1990).
- ⁹ K. Andersson, P.-Å. Malmqvist and B. O. Roos, J. Chem. Phys. **96**, 1218 (1992).
- ¹⁰ J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos and L. Serrano-Andrés, Chem. Phys. Lett. **288**, 299 (1998).
- ¹¹ A. Zaitsevskii and J. P. Malrieu, Chem. Phys. Lett. **223**, 597 (1995).
- ¹² B. Ordejón, L. Seijo, and Z. Barandiarán, J. Chem. Phys. **123**, 204502 (2005).
- ¹³ B. Ordejón, M. Karbowiak, L. Seijo and Z. Barandiarán, J. Chem. Phys. **125**, 074511 (2006).
- ¹⁴ B. Ordejón, V. Vallet, J.-P. Flament, L. Seijo, and Z. Barandiarán, J. Lumin., in press.
- ¹⁵ L. Seijo and Z. Barandiarán, J. Chem. Phys. **118**, 5335 (2003).
- ¹⁶ Z. Barandiarán and L. Seijo, J. Chem. Phys. **118**, 7439 (2003).
- ¹⁷ Z. Barandiarán and L. Seijo, Can. J. Chem. **70**, 409 (1992).
- ¹⁸ J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, and H. Tatewaki, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, edited by S. Huzinaga, (Elsevier, Amsterdam, 1984).
- ¹⁹ L. Seijo, J. Chem. Phys. **102**, 8078 (1995).
- ²⁰ R. Llusar, M. Casarrubios, Z. Barandiarán, and L. Seijo, J. Chem. Phys. **105**, 5321 (1996).

TABLE I: Effects of Cs basis functions on the transition energy to representative electronic states of the $5f^16d(t_{2g})^1$, $5f^17s^1$, and $5f^16d(e_g)^1$ manifolds. The embedded cluster calculations have been done at the CASSCF($5f,6d,7s$) level. In all cases the U[$6s5p6d5f1g$], F[$3s4p1d$] basis set of Ref. 13 has been used and the U–F distance is 4.000 bohr (2.117 Å). Cs atoms are located at the $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ crystal structure sites. All numbers in cm^{-1} .

Cluster	Cs basis	absorption from $5f^2-1^3T_{1g}$					
		$5f^16d(t_{2g})^1$				$5f^17s^1$	$5f^16d(e_g)^1$
		1^3E_u	1^3A_{1u}	1^3A_{2u}	2^3E_u	2^3A_{2u}	3^3E_u
$(\text{UF}_6)^{2-}$	none	41334	41935	42452	46882	70033	86346
$(\text{UF}_6\text{Cs}_8)^{6+}$	[1s]	41318	41910	42439	46862	68338	86360
	[1s1p]	41315	41909	42435	46859	68378	86385
	[2s1p]	41306	41882	42435	46839	66601	86475
	[3s1p]	41303	41875	42435	46833	65846	86520
	[4s1p]	41314	41888	42440	46841	65346	86522
	[5s1p]	41314	41889	42440	46841	64991	86526
	[6s1p]	41315	41889	42441	46841	64883	86523
	[2s2p]	41310	41877	42438	46837	66598	86306
	[3s2p]	41298	41867	42427	46825	65593	86323

TABLE II: Spectroscopic constants of the $5f^17s^1$ and $5f^16d(e_g)^1$ states of the $(\text{UF}_6\text{Cs}_8)^{6+}$ cluster embedded in Cs_2GeF_6 . Spin-free Hamiltonian calculations. U–F bond distances, R_e , in Å; totally symmetric vibrational frequencies, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, in cm^{-1} ; and minimum-to-minimum energy differences, T_e , relative to the $5f^2-1^3T_{1g}$ ground state, in cm^{-1} . Manifold averages and mean square deviations of the individual values with respect to the averages are labeled as $\langle 5f^17s^1 \rangle$ and $\langle 5f^16d(e_g)^1 \rangle$.

state	CASSCF($5f,6d,7s$)			MS-CASPT2(F48,U20)		
	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e
$\langle 5f^17s^1 \rangle$	2.11 ± 0.01	575 ± 29		2.10 ± 0.01	605 ± 43	
2^3A_{2u}	2.104	583	67842	2.088	595	59592
2^1A_{2u}	2.105	613	68785	2.086	689	59957
3^3T_{2u}	2.109	538	71005	2.092	588	62556
3^1T_{2u}	2.109	595	71064	2.091	602	62769
4^3T_{1u}	2.127	545	76407	2.109	561	69166
4^1T_{1u}	2.124	577	76947	2.109	596	69497
$\langle 5f^16d(e_g)^1 \rangle$	2.24 ± 0.01	576 ± 83		2.22 ± 0.01	493 ± 69	
4^1T_{2u}	2.240	716	82320	2.211	586	77590
5^3T_{1u}	2.213	642	82983	2.231	633	78624
3^3E_u	2.245	511	82155	2.214	459	79575
3^1E_u	2.240	508	85318	2.212	455	80348
4^3T_{2u}	2.252	586	83892	2.229	452	80444
5^3T_{2u}	2.259	631	85890	2.241	488	83865
6^3T_{1u}	2.254	668	87730	2.230	522	85531
5^1T_{1u}	2.248	521	91676	2.217	432	86091
5^1T_{2u}	2.251	505	93103	2.224	483	86274
6^1T_{1u}	2.251	476	100316	2.216	418	93916

TABLE III: Results of the calculations on the $(\text{UF}_6\text{Cs}_8)^{6+}$ cluster that include Cs_2GeF_6 embedding, 68 valence electron correlation, and relativistic effects, including spin-orbit coupling. U–F bond distances, R_e , in Å; totally symmetric vibrational frequencies, $\bar{\nu}_{a_{1g}}$, in cm^{-1} ; minimum-to-minimum energy differences, T_e , relative to the $5f^2-1A_{1g}$ ground state, in cm^{-1} ; analyses of the spin-orbit wavefunctions; and absorption oscillator strengths, f . Manifold averages and mean square deviations of the individual values with respect to the averages are labeled as $\langle 5f^17s^1 \rangle$ and $\langle 5f^16d(e_g)^1 \rangle$. For comparisons: $R_e = 2.165$ Å for the ground state $5f^2-1A_{1g}$ (Ref. 12).

state	R_e	$\bar{\nu}_{a_{1g}}$	T_e	Weights of spin-orbit free wavefunctions $^1 f \times 10^2$ 2				
<u>$5f^1 7s^1$ manifold 3</u>								
$\langle 5f^1 7s^1 \rangle$	2.099±0.006	631±70						
$E_{2u}[5/2(^2F)] \times e_{1g}[1/2(^2S)]$								
11 T_{2u}	2.097	778	63516	62.41 2^3A_{2u}	25.98 3^3T_{2u}	11.53 3^1T_{2u}		
4 A_{2u}	2.098	743	64091	58.01 2^1A_{2u}	41.70 3^3T_{2u}			
$G_u[5/2(^2F)] \times e_{1g}[1/2(^2S)]$								
12 T_{1u}	2.099	695	68124	77.42 3^3T_{2u}	14.66 4^1T_{1u}	7.85 4^3T_{1u}	0.000	
8 E_u	2.096	588	68368	76.33 3^3T_{2u}	23.58 4^3T_{1u}			
12 T_{2u}	2.095	612	68446	49.79 3^1T_{2u}	25.86 3^3T_{2u}	24.18 4^3T_{1u}		
$E'_{2u}[7/2(^2F)] \times e_{1g}[1/2(^2S)]$								
13 T_{2u}	2.090	594	71480	40.40 3^3T_{2u}	37.44 2^3A_{2u}	22.09 3^1T_{2u}		
5 A_{2u}	2.089	633	71573	58.24 3^3T_{2u}	41.67 2^1A_{2u}			
$G'_u[7/2(^2F)] \times e_{1g}[1/2(^2S)]$								
9 E_u	2.104	589	76837	76.31 4^3T_{1u}	23.57 3^3T_{2u}			
14 T_{2u}	2.104	591	76860	75.65 4^3T_{1u}	16.53 3^1T_{2u}	7.70 3^3T_{2u}		
13 T_{1u}	2.103	617	77027	43.89 4^1T_{1u}	33.66 4^3T_{1u}	22.39 3^3T_{2u}	0.000	
$E_{1u}[7/2(^2F)] \times e_{1g}[1/2(^2S)]$								
5 A_{1u}	2.104	563	78823	99.89 4^3T_{1u}				
14 T_{1u}	2.106	568	78891	58.35 4^3T_{1u}	41.38 4^1T_{1u}			0.024
<u>$5f^1 6d(e_g)^1$ manifold</u>								
$\langle 5f^1 6d(e_g)^1 \rangle$	2.22 ±0.02	561±72						
15 T_{2u}	2.209	619	82523	47.70 4^1T_{2u}	32.09 5^3T_{1u}			
15 T_{1u}	2.208	617	83879	50.81 4^3T_{2u}	36.34 3^3E_u			2.715

10 E_u	2.205	572	84183	58.09 4^3T_{2u}	32.85 3^1E_u			
16 T_{2u}	2.201	622	84923	40.02 3^3E_u	35.73 4^3T_{2u}	10.38 5^1T_{2u}		
11 E_u	2.197	604	85610	76.98 5^3T_{1u}	13.75 3^3T_{2u}	5.82 4^3T_{2u}		
6 A_{2u}	2.232	588	86206	67.69 5^3T_{2u}	31.26 4^3T_{2u}			
17 T_{2u}	2.192	553	86728	51.76 5^3T_{1u}	26.82 4^1T_{2u}	7.76 5^3T_{2u}		
16 T_{1u}	2.192	552	87019	78.73 5^3T_{1u}	8.46 6^3T_{1u}			0.696
6 A_{1u}	2.215	521	87580	75.62 5^3T_{1u}	18.91 6^3T_{1u}			
17 T_{1u}	2.200	560	88611	29.81 3^3E_u	26.51 4^3T_{2u}	14.01 5^1T_{1u}		1.095
18 T_{2u}	2.235	530	89375	43.25 4^3T_{2u}	41.80 3^3E_u			
12 E_u	2.227	516	89494	57.23 3^1E_u	26.43 4^3T_{2u}			
19 T_{2u}	2.245	630	90405	75.68 5^3T_{2u}	9.64 4^1T_{2u}			
18 T_{1u}	2.231	520	90826	51.25 6^3T_{1u}	14.48 3^3E_u	12.53 4^3T_{2u}		0.336
7 A_{2u}	2.242	545	90955	67.79 4^3T_{2u}	31.11 5^3T_{2u}			
7 A_{1u}	2.194	672	91927	75.74 6^3T_{1u}	22.24 5^3T_{1u}			
13 E_u	2.270	748	92091	80.24 5^3T_{2u}	6.65 4^3T_{2u}	6.48 6^3T_{1u}		
19 T_{1u}	2.210	539	93548	56.54 5^3T_{2u}	17.50 6^3T_{1u}	9.15 5^1T_{1u}		0.153
20 T_{2u}	2.230	497	93557	40.97 6^3T_{1u}	36.80 5^1T_{2u}	15.69 4^3T_{2u}		
14 E_u	2.230	527	94672	87.16 6^3T_{1u}	8.22 5^3T_{2u}			
21 T_{2u}	2.245	500	95391	50.68 6^3T_{1u}	46.84 5^1T_{2u}			
20 T_{1u}	2.221	458	95638	62.56 5^1T_{1u}	27.34 5^3T_{2u}			0.021
21 T_{1u}	2.219	410	102020	91.67 6^1T_{1u}	5.05 6^3T_{1u}			0.003

¹ Only largest weights are given (in %) and correspond to calculations at $R(\text{U-F}) = 2.117 \text{ \AA}$ (for the $5f^17s^1$ manifold) and $R(\text{U-F}) = 2.223 \text{ \AA}$ (for the $5f^16d(e_g)^1$ manifold).

² Oscillator strengths for the $1A_{1g} \rightarrow iT_{1u}$ absorptions were calculated at the ground state equilibrium distance: 2.165 \AA .

³ States within the $5f^17s^1$ manifold are grouped and related to the coupling between $(\text{UF}_6)^{1-} 5f^1$ states and one s electron.

FIG. 1: (a) and (b): Molecular natural orbital of main character U $7s$ in the $5f^1 7s^1 - 2^3 A_{2u}$ state, calculated at $R(\text{U-F}) = 4.000$ bohr (2.117 Å); cross sections in the equatorial plane of the UF_6 octahedron and in the plane perpendicular to the (110) axis. (c): $7s$ atomic natural orbital of the $5f^1 7s^1 - 2^3 F$ excited state of the free U^{4+} ion; F labels have been plotted at the coordinates where F atoms appear in the equatorial plot (a). (d), (e), and (f): molecular natural orbitals of main character U $5f(t_{1u})$, $6d(t_{2g})$, and $6d(e_g)$, in the $5f^2 - 1^3 T_{1g}$, $5f^1 6d(t_{2g})^1 - 1^3 T_{1u}$, and $5f^1 6d(e_g)^1 - 5^3 T_{1u}$ states, respectively, calculated at 4.100, 4.100, and 4.200 bohr (2.170, 2.170, and 2.223 Å), respectively, and plotted in the equatorial plane.

FIG. 2: Breathing mode potential energy curves of $5f^2$ (solid, thin lines), $5f^1 6d(t_{2g})^1$ (dashed lines), $5f^1 7s^1$ (solid, thick, lines), and $5f^1 6d(e_g)^1$ (dotted lines) manifolds of $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{4+}$. The $5f^1$ manifold of $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:\text{U}^{5+}$ is included as an upper part of the left figure. All results include embedding effects and electron correlation. Left: spin-orbit free calculations. Right: spin-orbit coupling calculations.

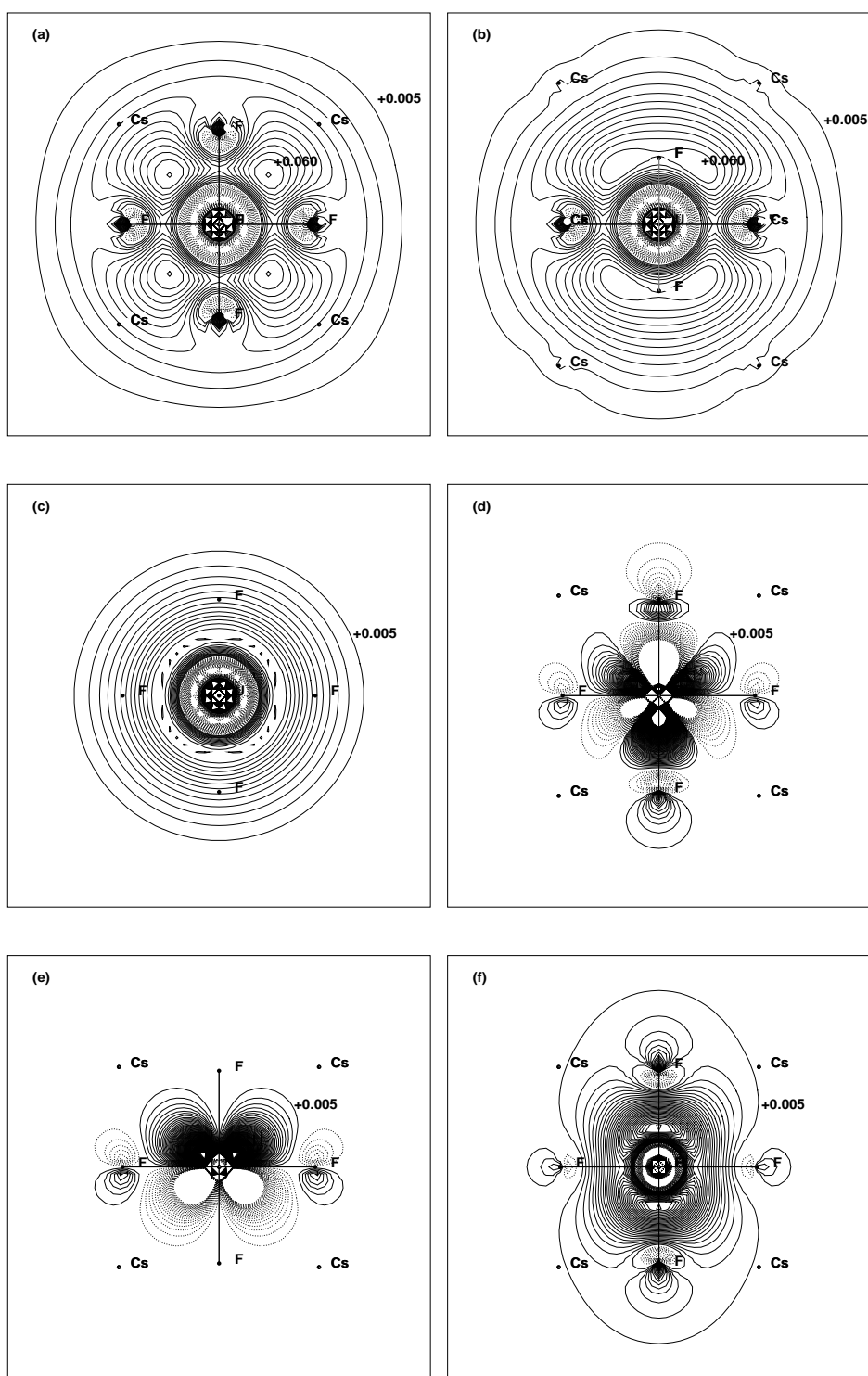


Figure 1. Ordejón *et al.*, Journal of Chemical Physics.

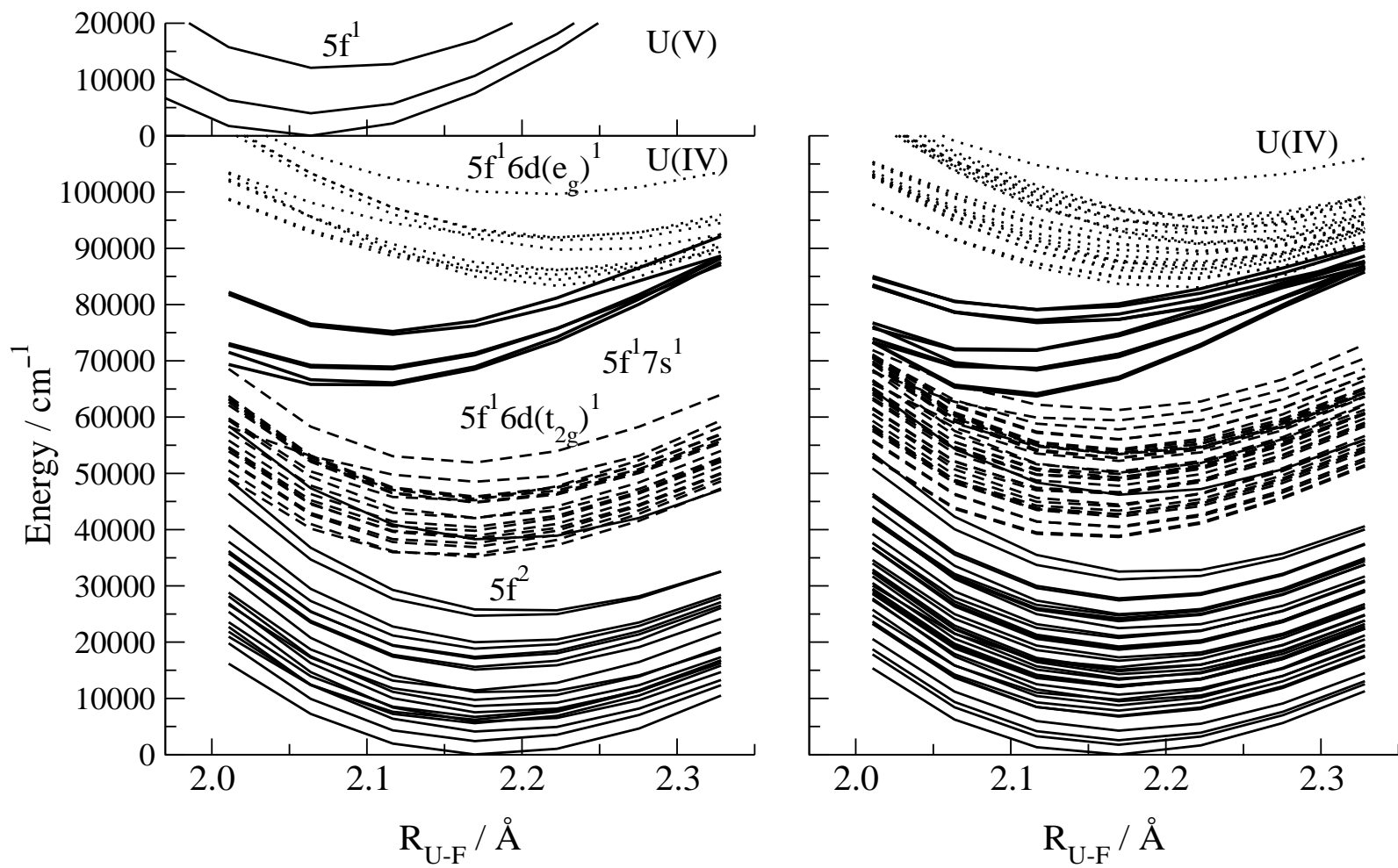


Figure 2. Ordejón *et al.*, Journal of Chemical Physics